

**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1**

École Doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ de BORDEAUX 1

Discipline : ASTROPHYSIQUE

Présentée et soutenue par
Olivia VENOT

**Photochimie des exoplanètes chaudes : modélisations et
expériences**

Soutenue le 6 Novembre 2012

Après avis de :	R. Courtin, Chargé de recherche	Rapporteurs
	F. Lefèvre, Directeur de recherche	

Devant le jury composé de :

M.-C. Gazeau	Professeure, Université Paris Est Créteil, LISA	Présidente
R. Courtin	Chargé de recherche, Université Paris VI, LESIA	Rapporteur
F. Lefèvre	Directeur de recherche, Université Paris VI, LATMOS	Rapporteur
F. Selsis	Chargé de recherche, Université Bordeaux 1, LAB	Directeur de thèse
M. Dobrijevic	Maître de conférences, Université Bordeaux 1, LAB	Directeur de thèse
G. Tinetti	Reader, University College London, Royal Society URF	Examinatrice

Thèse préparée à l'Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers
Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux
(OASU, UMR 5804-LAB)

Résumé

Les Jupiters Chauds représentent une classe d'exoplanètes très intéressante à étudier. En effet, ces planètes géantes gazeuses, orbitant très proches de leurs étoiles (typiquement 0.05 UA), reçoivent un flux UV 10 000 fois supérieur à ce que reçoit Jupiter par exemple dans notre Système Solaire. La température atmosphérique, par conséquent très élevée, est comprise entre 1000 et 3000 K. Ces températures élevées, l'importance de la dynamique et la forte irradiation UV font des atmosphères de ces planètes le site d'une chimie unique, n'ayant pas d'équivalent dans le Système Solaire. Par ailleurs, certains Jupiters Chauds sont relativement proches de nous et transitent devant leur étoile. Ainsi, nous pouvons faire des spectres qui nous donnent des informations sur la composition et la structure thermique de leurs atmosphères. Compte tenu de nos moyens technologiques actuels, ce sont les seules exoplanètes pour lesquelles il est possible d'obtenir de telles mesures.

Nous avons développé au cours de cette thèse, un modèle photochimique 1D pour étudier l'atmosphère des Jupiters Chauds. Ce modèle, incluant le transport vertical et les photodissociations, repose sur un schéma chimique inédit en planétologie. Ce réseau chimique a été développé en collaboration avec un spécialiste de la combustion et a été validé expérimentalement sur de larges gammes de pression (10^{-5} - 100 bars) et de température (300 - 2500 K). Ce réseau, décrivant la cinétique des espèces jusqu'au C_2 (espèces possédant 2 atomes de carbone) a été mis à disposition de la communauté scientifique, dans la base de données KIDA. Ce schéma chimique très robuste nous permet d'avoir une grande confiance dans les résultats fournis par notre modèle car il s'agit du premier réseau validé pour les conditions atmosphériques étudiées. Nous avons ainsi modélisé la composition atmosphérique de HD 209458b et HD 189733b, les deux Jupiters Chauds les plus observés à l'heure actuelle. Pour ces deux planètes, nous avons étudié la sensibilité des résultats à différents sous-réseaux réactionnels décrivant la chimie de l'azote, utilisés dans le domaine de la combustion. Nous avons montré qu'il était primordial d'utiliser un réseau chimique validé expérimentalement et qui ne soit pas optimisé pour des conditions trop spécifiques de composition, de température et de pression. Nous avons également développé un réseau allant jusqu'au C_6 permettant d'étudier la complexification de la matière organique pour des abondances élémentaires riches en carbone. En effet, l'étude d'une atmosphère avec un rapport $C/O > 1$ n'était jusqu'à maintenant pas possible à haute température sans un tel réseau chimique.

Grâce à plusieurs collaborations, nous avons réuni pour la première fois en Europe, les compétences permettant de réaliser toutes les étapes d'une modélisation 1D d'une atmosphère : synthèse du spectre stellaire UV, détermination de la structure thermique, étude de la photochimie et réalisation de spectres synthétiques.

Nous avons également entrepris de mesurer les sections efficaces d'absorption à haute température de molécules importantes pour l'atmosphère des exoplanètes chaudes. Ces données n'existaient pas auparavant et sont indispensables pour modéliser correctement les processus de photodissociation se déroulant dans leur atmosphère. Nous avons commencé par mesurer celle du dioxyde de carbone pour des températures allant de 300 à 800 K sur la gamme de longueurs d'onde [115-220] nm. Nous avons observé que la section efficace d'absorption du CO₂ augmente avec la température aux grandes longueurs d'onde. Nous avons montré que ces nouvelles mesures avaient une influence sur la composition atmosphérique des exoplanètes chaudes, comme les Neptunes Chauds. Ces mesures sont les premières d'un travail à long terme puisque les sections efficaces d'absorption à haute température d'autres molécules (H₂O, NH₃, HCN, ...) doivent être déterminées.

Finalement, nous avons étudié l'influence de la circulation atmosphérique horizontale sur la composition de HD 209458b à partir d'un modèle dynamique simple et de notre schéma chimique robuste. Alors que le profil thermique longitudinal présente un gradient de température pouvant aller jusqu'à 800 K, nous avons montré que la circulation horizontale homogénéise les différences entre les limbes Est et Ouest par rapport à une chimie supposée à l'équilibre avec la température locale. Ce résultat permet de penser que les spectres en transit sont interprétables grâce à des modèles 1D, ce qui a été supposé depuis les premières observations spectroscopiques de transits mais n'avait jamais été démontré. Ceci est plutôt rassurant pour les potentialités des télescopes EChO et JWST.

Mots-clés

Exoplanètes	Photochimie	Section efficace d'absorption
HD 209458b	Thermochimie	Mesures expérimentales
HD 189733b	Astrochimie	
Atmosphère	Circulation horizontale	

Abstract

Hot Jupiters are a class of exoplanets very interesting to study. Indeed, these giant planets, orbiting very close to their star (typically 0.05 AU), receive a UV flux 10 000 times more intense than the one Jupiter receives in our Solar System. The atmospheric temperature, thus very high, ranges between 1000 and 3000 K. Because of these high temperatures, the important dynamic and strong UV irradiation, the atmospheres of these planets are the site of a unique chemistry, having no equivalent in the Solar System. In addition, some hot Jupiters are relatively close to us and pass in front of their star. Thus, we can make spectra that give us information on the composition and thermal structure of their atmospheres. Given our current technology, they are the only exoplanets for which it is possible to obtain such measures.

During this thesis, we have developed a 1D photochemical model to study the atmosphere of hot Jupiters. This model, including vertical transport and photodissociations, is based on an inedit chemical scheme in planetology. The chemical network has been developed in collaboration with a specialist of combustion and was experimentally validated over a wide pressure range (10^{-5} - 100 bar) and temperature (300 - 2500 K). This network, describing the kinetics of the species up to C_2 (species with two carbon atoms) has been made available to the scientific community on the database KIDA. This robust chemical scheme allows us to be highly confident in the results provided by our model because it is the first network validated for the atmospheric conditions studied. We have modeled the atmospheric composition of HD 209458b and HD 189733b, the two hot Jupiters most observed today. For these two planets, we have studied the sensitivity of the results to different subnetworks describing the reaction chemistry of nitrogen used in the field of combustion. We have shown that it is important to use a chemical network experimentally validated and not optimized for too specific conditions of composition, temperature and pressure. We have also developed a network up to C_6 to study the complexification processes of organic matter for carbon-rich elemental abundances. Indeed, the study of an atmosphere with a C/O ratio > 1 was not possible so far without such a high temperature chemical network.

Thanks to several collaborations, we gathered, for the first time in Europe, the skills to perform all the steps of a 1D atmospheric modeling : synthesis of UV stellar spectrum, determination of the thermal structure, study of the photochemistry and realization of synthetic spectra.

We have also begun to measure the absorption cross sections at high temperature of important molecules for the atmosphere of hot exoplanets. These data did not exist before and are essential to model correctly the photodissociation processes that take place in

their atmosphere. We started by measuring the carbon dioxide at temperatures ranging from 300 to 800 K over the range of wavelengths [115-220] nm. We observed that the absorption cross section of CO₂ increases with the temperature at long wavelengths. We have shown that these new measures had an impact on the atmospheric composition of hot exoplanets, such as hot Neptunes. These measures are the first of a long-term work since absorption cross sections at high temperature of other molecules (H₂O, NH₃, HCN, ...) must be determined.

Finally, we have studied the influence of the horizontal atmospheric circulation on the composition of HD 209458b with a simple dynamic model and our robust chemical scheme. While the longitudinal thermal profile shows a temperature gradient up to 800 K, we have shown that the horizontal flow homogenizes differences between East and West limbs against chemical equilibrium. This result suggests that the transit spectra are interpretable through 1D models, which has been assumed since the first spectroscopic observations of transits but had never been demonstrated. This is reassuring for the potentialities of the telescopes EChO and JWST.

Keywords

Exoplanets	Photochemistry	Absorption cross-section
HD 209458b	Thermochemistry	Experimental measurements
HD 189733b	Astrochemistry	
Atmosphere	Horizontal circulation	

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Remerciements	ix
Introduction	1
1 Cinétique et équilibre chimique	9
1.1 Thermodynamique	9
1.1.1 Energie de Gibbs	9
1.1.2 Calcul de l'équilibre thermodynamique	12
1.1.3 Le Programme TECA	14
1.2 Cinétique chimique	20
1.2.1 Définition d'une vitesse de réaction	20
1.2.2 Loi de Van't Hoff	21
1.2.3 Loi d'Arrhénius	22
1.2.4 Les réactions à trois corps	22
1.3 Constante d'équilibre	25
1.4 Mécanismes	26
1.5 Base C ₀ -C ₂	26
1.5.1 Présentation de la base	26
1.5.2 Constante de vitesse des réactions inverses	27
1.6 Base C ₀ -C ₆	28
1.7 Bases azotées	30
1.7.1 Base nominale	30
1.7.2 Autres bases azotées	31
1.8 Limites quant à l'utilisation des réseaux de combustion	33
1.9 Photodissociations	34
1.10 Excitation de l'oxygène et de l'azote	34
1.11 Disponibilité du schéma chimique	34
1.12 Modèles cinétiques 0D	35
1.12.1 Le programme SENKIN	35
1.12.2 Le code 0D	35
1.12.3 Validation du schéma chimique et du code 0D	35

1.12.4	Modèle nominal vs. modèle inversé thermodynamiquement	36
2	Modèle 1D d'atmosphère	41
2.1	Structure physique de l'atmosphère	41
2.2	Transfert radiatif ultraviolet	43
2.2.1	Loi de Beer-Lambert	43
2.2.2	Diffusion Rayleigh	47
2.2.3	Application de la méthode à une diffusion quelconque	52
2.3	Photodissociations	52
2.3.1	Rapport de branchement et énergie de dissociation	52
2.3.2	Taux de photodissociation	54
2.4	Transport	54
2.4.1	Diffusion moléculaire	55
2.4.2	Diffusion turbulente	57
2.4.3	Diffusion thermique	58
2.5	Mise en équation du problème	58
2.5.1	Equation de continuité	58
2.5.2	Transport vertical	59
2.6	Conditions aux limites	63
2.7	Résolution de l'équation de continuité	63
2.7.1	Ecriture du jacobien	68
2.7.2	Conditions aux limites	70
3	Applications à HD 189733b et HD 209458b	71
3.1	Propriétés des deux systèmes planétaires	72
3.1.1	Pression, température et diffusion turbulente	72
3.1.2	Abondances initiales	73
3.1.3	Irradiance spectrale	75
3.2	Résultats nominaux	76
3.2.1	Reproduction de l'équilibre thermodynamique	76
3.2.2	Composition atmosphérique à l'état stationnaire	76
3.2.3	Influence des photodissociations et du transport vertical	79
3.2.4	Processus de production et de perte chimique dans HD189733b	85
3.3	Comparaison avec Moses et al. (2011)	91
3.4	Les autres réseaux azotés	95
3.5	Mécanismes de production et réactions importantes	99
3.6	Spectres en émission et en transmission	102
3.7	Composition atmosphérique avec un rapport C/O=1	107
3.7.1	Résultats de la base C ₀ -C ₂ -N	108
3.7.2	Résultats de la base C ₀ -C ₆ -N	113
3.8	Discussion et conclusion	114
4	Mesures de sections efficaces d'absorption à haute température	139
4.1	Dispositif expérimental	140
4.2	Fours utilisés	140
4.3	Calibration en température	141
4.3.1	Calcul de la section efficace d'absorption	143

4.4	Section efficace d'absorption du CO_2	144
4.4.1	Température ambiante	144
4.4.2	Haute température : de 115 à 200 nm	144
4.4.3	Haute température : de 195 à 230 nm	145
4.5	Applications aux exoplanètes	146
4.5.1	Jupiter Chaud : HD 189733b	147
4.5.2	Neptune Chaud : GJ 436b	149
4.6	Section efficace d'absorption de H_2O	151
4.7	Conclusion et perspectives	154
5	Circulation horizontale dans HD 209458b	167
5.1	Profils thermiques	168
5.2	Modèle chimique	169
5.3	Résultats	170
5.3.1	Effet des vents horizontaux sur la chimie	170
5.3.2	Transport horizontal vs transport vertical	170
5.4	Conclusion	173
	Conclusions et perspectives	185
	Bibliographie	193
	Annexes	213
A	Liste des photodissociations	i
B	Sections efficaces d'absorption	iii
C	Coefficients NASA	vii
D	Publications, communications et formation	xix
D.1	Publications à comité de lecture	xix
D.2	Conférences orales et posters	xix
D.3	Prix	xxi
D.4	Formation	xxi

Remerciements

Voici qu'il me faut maintenant écrire la partie de ma thèse qui sera certainement la plus lue, celle des remerciements ! Et je dois avouer que je ressens une certaine pression, car il faut trouver les mots justes pour exprimer ce que je ressens et n'oublier personne.

Je commence bien sûr par remercier ceux qui m'ont permis de faire cette thèse : mes deux directeurs de thèse, Franck Selsis et Michel Dobrijevic. Merci Michel d'être venu me chercher au début du Master 2 et de m'avoir demandé si la photochimie des planètes extrasolaires m'intéressait ! Je ne regrette absolument pas d'avoir dit "oui" ! bien au contraire ! J'ai découvert un domaine très intéressant et cette thèse a été une expérience formidable. Vous avez toujours été disponibles pour répondre à mes questions et m'aider à comprendre ce qui se passait dans mes atmosphères. Vous vous êtes toujours posés les bonnes questions (auxquelles je ne pensais pas) pour orienter et approfondir mon travail. Franck, dans les remerciements de ta thèse, tu disais te sentir ignorant lorsque tu parlais avec Jean Brillet, et bien tu seras peut-être content de savoir que maintenant, tu fais toi aussi partie de ces grands chercheurs qui impressionnent les petits thésards et qui font nous sentir ignorants voir incultes lorsqu'on discute avec eux. Michel et toi avez été des encadrants géniaux, d'un point de vue professionnel et aussi personnel, qui m'ont donné envie de continuer dans la recherche. J'espère que notre collaboration durera longtemps.

Merci à Lars Egstrøm Kristensen, mon premier directeur de stage ! Merci de m'avoir encadré pour mon stage de licence alors que tu étais en train de rédiger ta thèse. Maintenant que je suis passée par cette étape, je me rend compte à quel point ça a du être dur pour toi de devoir encadrer tes deux œufs !! Mais tu as passé beaucoup de temps avec nous, tu as pris le temps de nous apprendre IDL, les bow-shocks et la cuisine danoise. C'est ce premier stage qui m'a donné envie de faire une thèse et qui m'a fait découvrir le métier de chercheur. Tu as cru en moi à cette époque, il était donc normal que je te remercie ici. "Argh, mais la cheunesse auchourd'hui !"

Merci à mon parrain de thèse, Franck Hersant. Tu es un peu l'"homme de l'ombre" de beaucoup de travaux car (j'ai l'impression que) tu sais coder à peu près tous les processus physiques existants ! En tout cas, j'ai été très impressionnée par l'étendue de tes connaissances. Heureusement que tu étais là pour m'aider à résoudre les problèmes de mon code, je pense que j'y serai encore sinon ! Ton aide m'a vraiment été précieuse pendant ces trois années.

Merci à Roda Bounaceur, mon chimiste nancéien préféré ! C'est grâce à toi que j'ai pu construire un modèle chimique si robuste. Sans toi, on ferait de la chimie haute température "approximative", comme les autres. Tu m'as permis d'avoir une thèse originale par rapport à la recherche actuelle sur les exoplanètes. On ne s'est vu que deux fois en 3 ans : octobre 2009 pour amorcer la collaboration et novembre 2012, à ma soutenance, pour que tu vois le travail que j'ai fait grâce à ton mécanisme chimique. Mais entre temps

tu as été présent pour répondre à toutes mes questions sur ton réseau chimique et pour me calculer les équilibres chimiques que je te demandais. Je suis vraiment contente de savoir que notre collaboration ne vas pas s'arrêter là, et je pense qu'on va avoir de quoi travailler ensemble pendant pas mal d'années encore !

Merci à mon colloque de bureau, Eric Hébrard, d'avoir eu la patience de tenter de m'inculquer quelques notions de chimie ! Je ne pense pas avoir tout retenu mais je ressors de cette thèse beaucoup plus chimiste que je ne l'étais il y a trois ans ! Tu as pas mal rechigné lorsque je te posais des questions, mais tu m'as toujours répondu avec patience, merci ! Les soirées de mesures à Bessy ont été bien plus rigolotes grâce à toi, qui m'a fait découvrir la merguez party des musclés à Berlin, entre deux chansons de Dorothee... et entre deux jarrets, bières et autres spécialités berlinoises (ou italiennes plutôt, puisque à Adlershof le soir c'est presque trattoria ou rien !). Entre les trois missions à Berlin et les trois ans dans le même bureau, j'ai pas mal d'anecdotes et chansons débiles en tête, notamment la chanson du Robot Caca... "Ah mais oui mais non c'est vrai...." (demandez à Eric de vous la chanter !)

Merci à Marcelino Agúndez et Nicolas Iro pour leur collaboration. Marcelino pour avoir eu le courage de plonger la tête dans mon réseau chimique et de décortiquer toutes les réactions ! Le travail que tu as fait sur la circulation est super. Et Nicolas pour m'avoir fourni tous ces spectres synthétiques, à temps pour mon manuscrit et pour ma soutenance !

Merci à Yves Bénilan, Nicolas Fray et Marie-Claire Gazeau, pour m'avoir impliqué dans ces mesures de sections efficaces. J'ai beaucoup aimé cette partie expérimentale de ma thèse. Les résultats que l'on a trouvé sont vraiment intéressants et j'espère vraiment poursuivre ce projet avec vous. Merci d'avoir pris le temps de répondre aux questions que je vous ai posées sur la manip et l'exploitation des résultats. L'ambiance de travail à Bessy était vraiment agréable grâce à vous ! Un merci particulier à Marie-Claire pour avoir visité Rome avec moi, en long en large et en travers pour retrouver mon téléphone portable, perdu lors de EPSC 2010 ! J'ai eu une chance incroyable de le retrouver !!

Et merci encore Marie-Claire pour avoir accepté de faire partie et de présider mon jury de thèse. Le fait de t'avoir devant moi m'a mis en confiance, m'a permis de ne pas stresser pendant ma soutenance et j'ai ainsi pu apprécier ce jour si important. Merci pour ta lecture très attentive de mon manuscrit. Merci aux autres membres de mon jury : mes deux rapporteurs, Régis Courtin et Franck Lefèvre, pour avoir lu attentivement mon manuscrit et avoir écrit deux rapports très positifs. Et merci à la dernière examinatrice, Giovanna Tinetti. J'ai été vraiment honorée et heureuse de t'avoir dans mon jury. J'espère que l'on arrivera à travailler ensemble !

Merci à l'atelier mécanique pour avoir travaillé sur la première cellule que nous avons utilisée à Bessy lors de notre campagne "test". C'est grâce à cette campagne que nous avons décidé de continuer l'aventure !

Merci à deux personnes indispensables pour le fonctionnement de ce laboratoire : Cécile et Annick. Vous faites preuve d'extrêmement de patience pour gérer les missions, les budgets et contrats de chacun et en plus de ça, vous êtes deux femmes vraiment adorables. Merci également aux deux autres femmes indispensables du laboratoire : Sylvie et Nadège, qui gèrent le service informatique et qui ont la solution à tous les problèmes d'ordinateur !

Une thèse c'est trois ans de travail, mais aussi trois ans de bonne humeur et de ri-

golade avec ses collègues. Des gens merveilleux se trouvent à l'Observatoire. En plus de toutes les personnes que je viens de citer, je voudrai remercier la troupe de thésards/post-docs/jeunes pour, en vrac, les parties de foot, les séances de gym, les balades à pieds, la piscine, les soirées Wii ... et un merci particulier à Thibault, pour m'avoir emmené au concert de Deep Purple à Pau !

Merci aux Monday Blues (Cécile, Sylvia, Aurélie, Marina, Philippe, Jean-Marc, Alain, Benjamin et Vincent) ! J'ai pu m'essayer au métier de choriste.... ma carrière fut courte heureusement ! elle connut son apogée en mai/juin 2012 pour nos deux remarquables concerts... mais j'ai décidé d'abandonner cette carrière et de me concentrer sur la recherche ! j'y ai certainement plus de talent !

Merci à Willy pour les soirées UTL lors de ma première année de thèse. Je me souviendrai toujours de ta façon de mimer la grande ourse, et de la phase cachée de la lune... C'était également très sympa de covoiturer avec toi !

Et puis merci à tous pour la bonne humeur générale qui règne à l'observatoire, grâce à des événements tels que le repas des régions ou le spectacle de Noël. Cette ambiance agréable a contribué à rendre ces trois années de thèse géniales !

J'arrive maintenant au dernier volet de mes remerciements, ma famille. Merci à mes parents de m'avoir poussée à faire des études de physique au lieu de partir faire de la cuisine ! Mon rêve d'être astrophysicienne a pu se réaliser grâce à vous ! Merci à mes beaux-parents de m'avoir accueilli de cette manière et aidé lorsque je suis arrivée à Bordeaux pour faire mon Master. Merci à tous les quatre d'avoir assisté à ma soutenance. Vous n'avez peut-être pas tout suivi/compris, mais au moins mon travail vous paraît plus concret maintenant !

Et finalement, merci à toi Benoit qui est présent à mes côtés tous les jours. Ton soutien et tes encouragements m'ont beaucoup aidé. Merci pour ta patience ces dernières semaines de thèse. Merci aussi pour m'avoir aidé à préparer mon pot de thèse ! Et en fait, c'est aussi grâce à toi que j'ai fait cette thèse. Si je ne t'avais pas connu, je ne serais pas venue vivre dans la région Bordelaise et qui sait sur quel sujet je travaillerai ? et d'ailleurs qui sait si j'aurai fait une thèse ? Bref j'aurai une vie bien différente de celle que j'ai actuellement et que j'adore. Les deux années à venir ne vont pas être des plus joyeuses, mais Bordeaux-Louvain ce n'est pas si éloigné... ça nous donnera une excuse pour boire des bières, manger des frites et des gaufres souvent !

Introduction

La première planète extra-solaire a été découverte en 1995¹. Bien avant cette date, de nombreux chercheurs étaient convaincus que le Soleil n'était pas la seule étoile à posséder des planètes. Plusieurs philosophes comme Thalès (624-545 av.J.-C.), Anaximandre (610-546 av.J.-C.), Leucippe (460-370 av. J.-C.) ou bien encore Démocrite (460-370 av. J.-C.) suggéraient la pluralité des mondes. Epicure (341-270 av. J.-C.) avança sans ambiguïté, dans une lettre à Hérodoté, l'idée que la Terre n'était pas la seule planète dans l'Univers (bien que la notion d'Univers était plus restreinte qu'aujourd'hui) :

« Il y a un nombre infini de mondes semblables au nôtre et un nombre infini de mondes différents. »

Lucrèce (99-55 av. J.-C.), dans *De rerum natura* affirme que la Terre n'est pas la seule planète habitée dans l'Univers et suppose l'existence d'humains et d'animaux :

« Si la même force, la même nature subsistent pour pouvoir rassembler en tous lieux ces éléments dans le même ordre qu'ils ont été rassemblés sur notre monde, il te faut avouer qu'il y a dans d'autres régions de l'espace d'autres terres que la nôtre, et des races d'hommes différentes, et d'autres espèces sauvages. »

En 1584 dans *L'infini, l'univers et les mondes*, Giordano Bruno (1548-1600) décrit parfaitement la réalité, et les problèmes d'observations que nous arrivons tout juste à résoudre :

« Il existe d'innombrables Soleils ainsi que d'innombrables Terres qui tournent autour de leur Soleil comme les planètes de notre système. Nous ne voyons que les Soleils car ce sont les corps les plus gros et les plus lumineux. Leurs planètes nous sont invisibles car plus petites et non lumineuses. Ces mondes, en nombre infini dans l'Univers, ne sont pas pires que notre Terre, ni moins habités. »

Certes, nous n'avons pas encore prouvé qu'il existe des « planètes habités », mais pour le reste, Giordano Bruno avait eu une bonne intuition sur la nature de l'Univers. D'autres oeuvres ayant pour sujet la pluralité des mondes ont ensuite été publiées, notamment *Entretiens sur la pluralité des mondes*, écrit par Fontenelle en 1686, et *La pluralité des mondes habités*, par Camille Flammarion en 1862.

1. Des planètes orbitant autour de pulsars avaient été découvertes avant cette date. Les pulsars sont des étoiles à neutrons en rotation rapide et fortement magnétisées qui émettent des faisceaux de lumière par leurs pôles magnétiques. Leurs planètes sont petites et ne possèdent à priori pas d'atmosphère.

L'existence d'autres mondes a donc passionné les philosophes et intellectuels de toutes les époques. Nous avons la chance de vivre à l'époque où ces autres mondes ont enfin été découverts ! En 1995, Michel Mayor et Didier Queloz détectent de façon certaine la présence d'une planète autour d'une étoile de type solaire : 51 Pegasi b (Mayor and Queloz, 1995). Cette découverte a fait l'objet de nombreuses polémiques car la planète découverte, environ de la taille et de la masse de Jupiter, orbitait très proche de son étoile (à 0.05 UA). A une distance aussi proche de l'étoile, on s'attendait à trouver une planète tellurique, et une planète similaire à Jupiter était attendu à une distance similaire à celle de Jupiter dans le Système Solaire, c'est-à-dire 5 UA. Cette découverte a pourtant été confirmée, et d'autres planètes géantes gazeuses proches de leur étoile ont été détectées. On s'est rendu compte à ce moment là qu'il existait des planètes très différentes de ce qu'on trouve dans notre Système Solaire, aussi bien en ce qui concerne la masse, la taille ou les paramètres orbitaux. Les planètes du type de 51 Pegasi b, c'est-à-dire de la masse et la taille de Jupiter, et très proches de leur étoile, ont été baptisées **Jupiters Chauds**.

Si les premières exoplanètes détectées ont été des Jupiters Chauds, c'est que ce sont les plus « faciles » à observer. En effet, les principales méthodes de détection d'exoplanètes, la méthode des vitesses radiales ou bien celle du transit, consiste à mesurer la variation d'un paramètre de l'étoile (vitesse ou luminosité) lorsque la planète tourne autour de celle-ci. Plus la planète est massive et proche de l'étoile, plus la variation aura une grande ampleur et sera détectable par nos instruments. De plus, la périodicité assez courte de cette variation, due à la faible distance orbitale, fait que quelques jours suffisent pour la mesurer entièrement. Ainsi, pendant quelques années, les exoplanètes connues n'étaient presque que des Jupiters Chauds. Ceci ne voulait pas dire que les exoplanètes étaient toutes des Jupiters Chauds, mais c'était dû en réalité à un biais observationnel. A mesure que les techniques d'observations ont progressé, des planètes plus éloignées et plus petites ont été découvertes. Howard et al. (2012) ont étudié de manière statistique la distribution des planètes détectées par la mission *Kepler* autour des étoiles de type solaire (types G et K). Il semble qu'environ 0,5% des étoiles de type GK possèdent un Jupiter Chaud, ce qui fait que ces planètes sont tout de même assez abondantes.

Lorsqu'une exoplanète passe devant ou derrière son étoile sur notre ligne de visée, on dit qu'elle effectue un transit. La probabilité pour que le transit d'une planète soit observable, $P_{transit}$, est donnée par la formule :

$$P_{transit} = \frac{R_{\star}}{d} \quad (1)$$

où R_{\star} est le rayon de l'étoile et d est le demi-grand axe. Pour une planète comme la Terre, cette probabilité est très basse (0.4%), mais pour un Jupiter Chaud cette probabilité est d'environ 10%. De façon anecdotique, le dixième Jupiter Chaud découvert, HD 209458b, a justement été le premier pour lequel on a pu observer un transit. Lors d'un transit, on mesure la variation de luminosité de l'étoile, causée par le passage de la planète devant cette dernière. Ces transits permettent d'obtenir des informations sur l'atmosphère de la planète.

Lors du **transit primaire**, la planète passe devant l'étoile par rapport à l'observateur. La lumière de l'étoile passe à travers l'atmosphère de la planète avant d'atteindre le détecteur. Cette lumière a donc la signature des constituants de l'atmosphère de la planète. En comparant les observations faites avant/après et pendant le transit, on peut isoler le spectre en transmission de la planète. On possède ainsi des informations sur l'atmosphère située aux limbes de la planète. La spectroscopie en transmission permet de

sonder les couches assez hautes de l'atmosphère. Cette technique permit à Charbonneau et al. (2002) de détecter pour la première fois une espèce chimique dans une atmosphère exoplanétaire. Ils ont mesuré la bande d'absorption du sodium à 589.3 nm dans l'atmosphère de HD 209458b. Vidal-Madjar et al. (2003, 2004) ont détecté la présence de H, O et C dans l'atmosphère de cette même planète. Alors que les observations précédentes étaient réalisées avec le *Hubble Space Telescope*, Redfield et al. (2008) a réussi, pour la première fois depuis le sol, à détecter la signature du sodium dans le spectre en transmission de HD 189733b. L'analyse des spectres en transmission a également permis de déduire la présence de molécules comme l'eau et le méthane dans l'atmosphère de HD 189733b et HD 209458b (Tinetti et al., 2007a; Swain et al., 2008b; Beaulieu et al., 2010). Ces molécules, ainsi que le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone ont également été détectées dans l'atmosphère d'un autre Jupiter Chaud, XO-1b. Récemment, Beaulieu et al. (2011) suggèrent la présence de méthane dans l'atmosphère du Neptune Chaud GJ436b, grâce à des observations effectuées avec le *Spitzer Space Telescope*.

Lors du **transit secondaire**, la planète passe derrière l'étoile par rapport à l'observateur. La lumière de la planète nous est alors totalement bloquée et on observe uniquement le flux de l'étoile. En faisant la différence entre le flux mesuré hors du transit et celui mesuré pendant le transit, on obtient l'émission due uniquement à la planète. Cette technique permet de sonder des zones beaucoup plus profondes que lors des transits primaires. Contrairement à un spectre en transmission, celui en émission est très sensible au profil thermique vertical de la planète, ce qui permet de déduire des profils thermiques (Madhusudhan and Seager, 2009, 2011; Madhusudhan et al., 2011). Les deux premiers transits secondaires observés d'une exoplanète furent publiés en même temps. Charbonneau et al. (2005) obtint le spectre en émission de TrES-1, grâce à *Spitzer Space Telescope* et Deming et al. (2005) publia le spectre en émission de HD 209458b. L'étude des spectres en émission a permis de prouver (ou confirmer) la présence de H_2O , CH_4 , CO_2 et CO dans HD 209458b (Swain et al., 2009a), HD 189733b (Swain et al., 2009b) et GJ 436b (Stevenson et al., 2010).

Les transits permettent donc de caractériser l'atmosphère des exoplanètes qui transitent. Cependant, seulement 10% des Jupiters Chauds transitent sur notre ligne de visée, et ce chiffre est encore plus faible pour les planètes telluriques qui sont plus petites et plus éloignées de leur étoile, comme les Super-Terres. Heureusement, une solution a été trouvée par Selsis et al. (2011) pour pouvoir caractériser ces planètes qui ne transitent pas par spectro-photométrie orbitale. En effet, lorsque la planète tourne autour de son étoile, elle montre successivement plusieurs phases (son coté jour, son coté nuit, et des quartiers de planètes éclairées). Lorsqu'on mesure cette émission thermique, on observe une modulation liée aux différentes phases observées. L'émission dépend également de la longueur d'onde à laquelle on observe la planète, puisque ces longueurs d'onde ne sondent pas le même niveau de l'atmosphère. La signature des molécules présentes dans l'atmosphère peut donc être retrouvée grâce à ces observations. Ainsi, grâce à cette technique, les atmosphères de planètes qui ne transitent pas vont pouvoir révéler leur composition chimique.

Les principaux télescopes utilisés actuellement pour observer les exoplanètes sont *Hubble* et *Spitzer*, deux télescopes situés dans l'espace. Leur résolution ne permet pas d'observer l'atmosphère des petites planètes, mais uniquement celles des planètes suffisamment grosses, comme les Jupiters Chauds. Plusieurs projets de télescopes sont actuellement en cours, comme le *James Webb Space Telescope (JWST)*, *Finesse* et l'*Exoplanet*

Characterisation Observatory (EChO). Ces télescopes seront bien meilleurs, permettant d'obtenir des spectres d'une excellente résolution. Ainsi, des nouvelles molécules, ayant des signatures spectrales plus faibles que celles que l'on est capable d'observer jusqu'à maintenant, seront détectables sur les spectres des Jupiters Chauds. Les atmosphères des Super-Terres seront aussi accessibles grâce à ces nouveaux projets. On pourra notamment sonder les atmosphères de GJ 581d, Gl 1214b, Kepler-10b ou bien encore Kepler-11b, des Super-Terres dont la composition atmosphérique reste encore inconnue.

Les premiers modèles utilisés pour étudier les atmosphères des Jupiters Chauds supposaient qu'elles étaient à l'équilibre thermodynamique (e.g. Burrows and Sharp, 1999; Seager and Sassellov, 2000; Sharp and Burrows, 2007; Barman, 2007; Burrows et al., 2007, 2008; Fortney et al., 2008a). Cependant, ces atmosphères fortement irradiées ont peu de chance d'être à l'équilibre chimique. L'intense flux UV qu'elles reçoivent (typiquement 10 000 fois celui reçu en haut de l'atmosphère de Jupiter) ainsi que la forte dynamique qui s'y déroule fait que les échelles de temps de ces processus hors-équilibre peuvent être plus courts que les échelles de temps chimiques. Les écarts à l'équilibre thermodynamique ont été discutés en se servant de ces échelles de temps (e.g. Lodders and Fegley, 2002; Fortney et al., 2006, 2008b; Visscher et al., 2006, 2010; Madhusudhan and Seager, 2010), ou bien modélisés en couplant les processus dynamiques avec quelques réactions décrivant la conversion CO-CH₄ (Cooper and Showman, 2006).

Une modélisation plus détaillée nécessite l'utilisation d'un réseau cinétique et photochimique. Dans la pratique, un réseau cinétique est une liste de réactions, et les constantes de vitesse associées, capables de décrire quantitativement (avec une certaine précision) la cinétique d'un certain nombre d'espèces, généralement les plus abondantes. Construire un tel réseau de réactions implique de répondre à deux questions majeures. La première concerne la complétude du réseau : quelles sont les espèces et les réactions les reliant qui doivent être incluses ? La deuxième concerne la disponibilité des données cinétiques : les constantes de vitesses de certaines réactions peuvent être absentes de la littérature et des bases de données, ou bien avoir plusieurs valeurs contradictoires sans qu'il n'y ait aucune recommandation sur laquelle choisir. Ces deux problèmes sont liés et dépendent des domaines de température et pression considérés. Pour choisir le meilleur schéma chimique, la solution consiste à prendre celui qui a été validé expérimentalement dans son ensemble (pas uniquement les réactions individuelles). Cette approche est totalement inédite en planétologie, car pour les atmosphères froides de tels schémas n'existent pas. En revanche, des réseaux validés expérimentalement existent dans les hautes températures.

Pour étudier les conséquences du fort flux UV sur les espèces neutres, des modèles photochimiques ont ensuite été développés par Liang et al. (2003) et Liang et al. (2004). Basés sur des modèles cinétiques permettant d'étudier la froide atmosphère de Jupiter, ces modèles négligeaient les réactions endothermiques. Ces réactions, se déroulant qu'à haute température, sont largement négligeables pour modéliser l'atmosphère de Jupiter. Cependant ces réactions jouent un rôle essentiel dans les atmosphères chaudes et doivent impérativement être incluses. Ce modèle a ensuite été amélioré par Line et al. (2010) qui ont introduit quelques réactions endothermiques au schéma chimique. Cependant, la plupart des réactions du modèle n'étaient pas inversées, ce qui les empêchait de reproduire l'équilibre thermochimique qui a pourtant lieu dans les couches profondes de l'atmosphère des Jupiters Chauds. Zahnle et al. (2009a,b) ont développé un modèle photochimique dans lequel toutes les réactions à deux corps étaient inversées. En ce qui concerne les constantes

de vitesses, ils ont été humbles en admettant ne pas toujours savoir quelle valeur utiliser. Ils ont sélectionné les constantes dans la base de données NIST ² d'après les critères suivants, dans l'ordre de préférence : la concordance des conditions de température, la date de revue, la date de l'expérience et la date de l'étude théorique. Moses et al. (2011) ont été les premiers à développer un modèle considérant l'inversion de toutes les réactions, y compris les réactions à trois corps, assurant ainsi de reproduire l'équilibre thermodynamique à n'importe quel niveau de l'atmosphère d'une planète. Leur schéma chimique est dérivé de modèles de Jupiter et Saturne (Gladstone et al., 1996; Moses, 1996; Moses et al., 1995b,a, 2000a,b), avec des améliorations provenant de la littérature traitant de la chimie de combustion.

Aucun des travaux cités précédemment ne discute de la validation de leur schéma chimique face à des expériences. De plus, le fait que les abondances trouvées grâce à la modélisation évoluent vers la composition prédite par les calculs d'équilibre (à une certaine pression et température, sans irradiation ni mélange) n'est en aucune manière un moyen de valider le réseau cinétique. En effet, tout réseau contenant au moins autant de réactions indépendantes réversibles qu'il y a d'espèces modélisées et pour lesquelles les constantes de vitesses des réactions indirectes sont déterminées grâce aux constantes d'équilibre et aux constantes de vitesses des réactions directes, évoluera vers l'équilibre prédit par les mêmes constantes d'équilibre, peu importe la valeur de la constante de vitesse indirecte, comme l'illustre la figure 1.

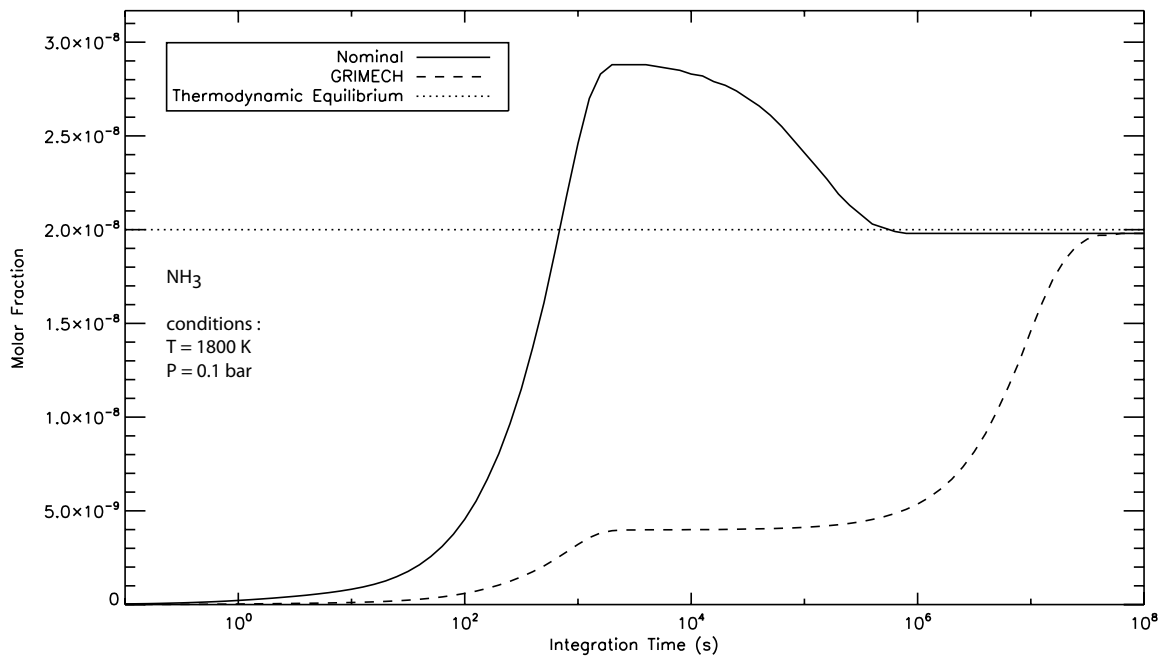


FIGURE 1 – Abondances de NH_3 en fonction du temps modélisées avec deux schémas chimiques qui diffèrent par leur chimie des espèces azotées (nominal et *GRIMECH* définis dans le Chapitre 2). Toutes les réactions de ces deux schémas sont inversées grâce à leur constante d'équilibre. Alors qu'ils convergent tous les deux vers l'équilibre (ligne pointillée), ils présentent des évolutions très différentes. En condition initiale pour le mélange, nous avons pris les abondances élémentaires solaires réparties dans les composés H_2 , CH_4 , O_2 , N_2 et He.

Par chance, grâce aux conditions physiques et à la composition élémentaire des at-

2. <http://www.kinetics.nist.gov/kinetics>

mosphères des Jupiters Chauds (et des Neptunes Chauds), nous pouvons bénéficier de plusieurs décennies de travail intensif qui a été réalisé dans le domaine de la combustion. Des mécanismes³ ont été développés et validés en les comparant à de nombreuses expériences.

Pour ce travail de thèse, nous avons développé un nouveau modèle pour étudier l'atmosphère des Jupiters Chauds, et les atmosphères chaudes d'exoplanètes en général. Ce n'est pas un modèle qui a été adapté de ceux précédemment utilisés pour étudier les planètes géantes du Système Solaire. Le réseau cinétique que nous avons développé est dérivé de mécanismes utilisés dans l'industrie, principalement pour modéliser la combustion dans les moteurs de voitures. Il a été validé expérimentalement dans une large gamme de pressions et températures (jusqu'à 2500 K), qui correspondent aux conditions physiques des Jupiters Chauds.

Dans le premier chapitre nous faisons le lien entre l'équilibre thermodynamique et la cinétique chimique et voyons quelques lois et équations utilisées. Nous présentons également les réseaux cinétiques utilisés et leur domaine de validité. Pour finir, nous montrons la validation du réseau cinétique grâce à un code 0D.

Dans le deuxième chapitre nous présentons la manière dont l'atmosphère d'une planète est modélisée. Nous décrivons l'équation de continuité, régissant l'évolution temporelle des composés de l'atmosphère et les lois utilisées pour modéliser notamment le transfert radiatif ultraviolet et les diffusions moléculaire et turbulente. Nous présentons aussi la méthode numérique utilisée pour résoudre le système d'équations de continuité.

Dans le troisième chapitre, nous appliquons notre modèle aux deux Jupiters Chauds les plus étudiés, HD 209458b et HD 189733b. Nous présentons leur composition atmosphérique obtenue avec notre modèle. Nous avons également réalisé une étude sur les différents sous-réseaux azotés existants et montré l'importance d'utiliser un schéma cinétique validé expérimentalement sans optimisation. Ces résultats ont donné lieu à deux publications : Venot et al. (2012) et Venot et al. (2013a). La composition élémentaire des Jupiters Chauds n'étant pas contrainte par des observations, nous avons fait varier le rapport C/O de HD 209458b et HD 189733b pour voir de quelle manière la composition changeait et si ce changement de composition avait un impact sur les spectres en émission et en transmission de ces planètes.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats de mesures expérimentales effectuées à Berlin, au synchrotron BESSY. Afin de pallier un manque de données cruciales, nous avons mesuré la section efficace d'absorption de CO₂ dans l'UV pour des températures élevées, allant jusqu'à 1000K. Ces résultats font l'objet d'un article présenté dans ce chapitre (Venot et al., 2013b).

Dans le cinquième chapitre, nous étudions l'influence de la circulation horizontale sur la composition de l'atmosphère de HD 209458b. En effet, l'atmosphère des Jupiters Chauds est parcourue par de forts vents horizontaux et notre modèle 1D ne prend en compte que le mélange vertical. Pour connaître la composition chimique réelle de ces planètes, il est important de prendre en compte ces deux phénomènes. Ces résultats sont présentés dans

3. Dans le domaine de la combustion, un *mécanisme* ou une *base de réactions* est un réseau de réactions capable de décrire l'évolution cinétique d'un groupe d'espèces données. Le mécanisme inclut la liste des réactions et les constantes de vitesse associées, sous la forme d'une loi d'Arrhénius, ainsi que les données thermodynamiques pour toutes les espèces incluses dans ces réactions. Ces données sont indispensables pour calculer les constantes d'équilibre des réactions et les constantes de vitesse des réactions inverses.

Agúndez et al. (2012).

Finalement, dans la conclusion, nous rappelons les principaux résultats trouvés lors de cette étude, et présentons les perspectives de ce travail pour l'ensemble des exoplanètes chaudes.

Chapitre 1

Cinétique et équilibre chimique

Un système fermé et à l'équilibre est défini par une composition en espèces chimiques, une pression et une température. Cette composition est déterminée par des lois de thermodynamique, que nous présentons dans ce chapitre. En pratique, ce système fermé atteint l'état d'équilibre après des réactions successives entre molécules. Pour modéliser un tel système, si on s'intéresse uniquement à l'état final, on peut résoudre des équations de thermodynamique. Si on s'intéresse à un système hors équilibre - que ce soit parce qu'il évolue vers cet équilibre ou parce qu'il est maintenu hors équilibre par mélange avec un autre milieu ou par l'irradiation d'un rayonnement dissociant ou ionisant - il faut alors un modèle cinétique. Un modèle cinétique doit contenir la liste des composés du système, ainsi que les réactions reliant les composés entre eux. Dans l'absolu, tous les processus individuels doivent être inclus, mais en pratique, le nombre de processus à prendre en compte dépend de la précision que l'on veut obtenir et des espèces que l'on veut modéliser. Il y a trois façons de déterminer la composition chimique d'un système à l'équilibre : a) en minimisant l'énergie de Gibbs ; l'équilibre trouvé dépendra alors du nombre d'espèces considérées. b) En trouvant l'état stationnaire d'un système de N processus individuels réversibles ; le nombre de réactions, N , devant être égal au nombre de composés. c) En laissant évoluer un système à partir d'une composition initiale quelconque, par cinétique chimique ; le nombre de réactions considérées doit pouvoir se réduire aux N processus individuels réversibles.

1.1 Thermodynamique

1.1.1 Energie de Gibbs

Energie de Gibbs d'un système

L'énergie de Gibbs (appelée également enthalpie libre) est la fonction d'état ¹ la plus appropriée pour étudier les équilibres chimiques réalisés à température et pression constantes. Celle-ci est associée au deuxième principe de la thermodynamique, qui décrit l'évolution

1. fonction des variables d'état (P (pression), T (température), V (volume) et n (quantité de matière)) qui décrit les états d'équilibre d'un système thermodynamique. Elle ne dépend que de l'état d'équilibre dans lequel se trouve le système, quel que soit le chemin emprunté pour y arriver. Au cours d'une transformation, la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin parcouru, mais uniquement des états d'équilibre initial et final.

des systèmes physico-chimiques. Le deuxième principe stipule que toute transformation réelle d'un système s'effectue avec une augmentation de l'entropie globale (système + extérieur), $S_{globale}$:

$$\Delta S_{globale} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \geq 0 \quad (1.1)$$

Dans le cas qui nous intéresse, le système est une réaction chimique et l'extérieur est le mélange de gaz dans lequel cette réaction a lieu.

La variation d'énergie de Gibbs dépend également de la variation d'enthalpie du système, ΔH_{sys} . Considérons une réaction chimique se déroulant à température T et pression P constantes. La variation d'enthalpie du système est égale à la chaleur mise en jeu, Q_P :

$$\Delta H_{sys} = Q_P \quad (1.2)$$

La variation d'enthalpie du système est reçue par le milieu extérieur, donc :

$$\Delta S_{ext} = -\frac{Q_P}{T} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T} \quad (1.3)$$

Si on applique le deuxième principe de la thermodynamique (équation 1.1), on obtient :

$$\Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{sys}}{T} \geq 0 \quad (1.4)$$

et en multipliant par $-T$:

$$\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} \leq 0 \quad (1.5)$$

D'après l'expression de l'enthalpie libre G :

$$G = H - TS \quad (1.6)$$

et d'après l'équation 1.5, nous obtenons le principe selon lequel, à pression et température constantes, la réaction ne peut se produire que si la fonction G_{sys} diminue :

$$\Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} \leq 0 \quad (1.7)$$

L'état d'équilibre sera atteint pour le minimum de G_{sys} .

Energie de Gibbs partielle

L'énergie de Gibbs partielle peut être exprimée en fonction des énergies de Gibbs partielles de chaque composé :

$$G_{sys} = \sum_{l=1}^L \mu_l N_l \quad (1.8)$$

où L est le nombre total de composés dans le système, μ_l est l'énergie de Gibbs partielle du composé l (appelée aussi potentiel chimique) et N_l est le nombre de moles du composé l .

L'énergie de Gibbs partielle μ_l d'un composé est donnée par la relation :

$$\mu_l = g_l(T, P) + RT \ln N_l \quad (1.9)$$

où $g_l(T, P)$ est l'énergie de Gibbs de l'espèce l à la température T et la pression P du système et R la constante des gaz parfaits. $g_l(T, P)$ s'exprime en fonction de l'enthalpie de l'espèce l , $h_l(T)$, et de l'entropie de l'espèce l , $s_l(T)$:

$$g_l(T, P) = h_l(T) - T s_l(T) \quad (1.10)$$

Pour un gaz parfait, la capacité calorifique à pression constante, $c_{pl}(T)$, et $h_l(T)$, ne dépendent pas de la pression, donc $c_{pl}(T) = c_{pl}^0(T)$ et $h_l(T) = h_l^0(T)$, $c_{pl}^0(T)$ et $h_l^0(T)$ étant respectivement la capacité calorifique à pression constante et l'enthalpie de l , dans les conditions normales de pression ($P^0=1,01325$ bar). En revanche, $s_l(T)$ dépend de la pression et pour exprimer $s_l(T)$, en fonction de l'entropie de l dans les conditions normales de pression, $s_l^0(T)$, un terme dépendant de la pression doit être rajouté : $s_l(T) = s_l^0(T) + R \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$. Finalement, $g_l(T, P)$ est donné par :

$$g_l(T, P) = h_l^0(T) - T s_l^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (1.11)$$

$h_l^0(T)$ et $s_l^0(T)$ peuvent être exprimées en fonction de la capacité calorifique à pression constante du composé l , $c_{pl}^0(T)$:

$$h_l^0(T) - h_l^0(T^0) = \int_{T^0}^T c_{pl}^0(T_i) dT_i \quad (1.12)$$

et

$$s_l^0(T) - s_l^0(T^0, P^0) = \int_{T^0}^T \frac{c_{pl}^0(T_i)}{T_i} dT_i \quad (1.13)$$

où T^0 et P^0 correspondent aux conditions normales de température et pression (CNTP), soit $T^0 = 298,15$ K et $P^0 = 1,01325$ bar.

Relations avec les coefficients NASA

La capacité calorifique à pression constante du système est typiquement donnée par un polynôme NASA d'ordre quatre :

$$\frac{c_{pl}^0(T)}{R} = a_{1l} + a_{2l}T + a_{3l}T^2 + a_{4l}T^3 + a_{5l}T^4 \quad (1.14)$$

où les a_{il} sont les coefficients polynomiaux écrits selon le formalisme NASA (McBride et al. (1993)). Ces coefficients numériques sont disponibles dans la littérature (McBride et al., 1993; Allendorf, 2006; Goose et al., 2010) et sont donnés en Annexe C. Pour chaque espèce l , il existe 14 coefficients. Les 7 premiers correspondant à la gamme haute température ($\sim [1000 - 5000]$ K) et les 7 suivants correspondant à la gamme basse température ($\sim [300 - 1000]$ K). Ces gammes haute et basse températures dépendent de chaque composé et sont aussi données dans la table des coefficients NASA.

En combinant l'équation 1.14 aux équations 1.12 et 1.13, l'enthalpie et l'entropie de l'espèce l peuvent aussi s'exprimer grâce à un polynôme NASA :

$$\frac{h_l^0(T)}{RT} = a_{1l} + \frac{a_{2l}T}{2} + \frac{a_{3l}T^2}{3} + \frac{a_{4l}T^3}{4} + \frac{a_{5l}T^4}{5} + \frac{a_{6l}}{T} \quad (1.15)$$

$$\frac{s_l^0(T)}{R} = a_{1l} \ln T + a_{2l}T + \frac{a_{3l}T^2}{2} + \frac{a_{4l}T^3}{3} + \frac{a_{5l}T^4}{4} + a_{7l} \quad (1.16)$$

Avec les expressions 1.15 et 1.16, on peut calculer l'énergie de Gibbs du système :

$$G_{sys} = \sum_{l=1}^L (h_l^0(T) - Ts_l^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) + RT \ln N_l) \times N_l \quad (1.17)$$

1.1.2 Calcul de l'équilibre thermodynamique

Un système est à l'équilibre thermodynamique quand il y a à la fois équilibre thermique, mécanique et chimique. Cet équilibre est caractérisé par le minimum d'un potentiel thermodynamique, comme l'énergie de Gibbs. Considérons une réaction réversible i , mettant en jeu L espèces. Elle peut être représentée par cette forme générale :

$$\sum_{l=1}^L \nu'_l \chi_l \rightleftharpoons \sum_{l=1}^L \nu''_l \chi_l \quad (1.18)$$

où ν'_l sont les coefficients stoechiométriques de la réaction dans le sens direct et ν''_l ceux de la réaction dans le sens indirect. Par exemple, prenons la réaction :



Dans ce cas, $L=4$ et la relation 1.18 devient :

$$\nu'_1 \chi_1 + \nu'_2 \chi_2 + \nu'_3 \chi_3 + \nu'_4 \chi_4 \rightleftharpoons \nu''_1 \chi_1 + \nu''_2 \chi_2 + \nu''_3 \chi_3 + \nu''_4 \chi_4 \quad (1.20)$$

$$aA + bB + 0C + 0D \rightleftharpoons 0A + 0B + cC + dD \quad (1.21)$$

On retrouve bien la réaction 1.19. A chaque instant t , c'est-à-dire à n'importe quel moment de son évolution, son état d'avancement est caractérisé par une constante de réaction Q_{Ri} :

$$Q_{Ri} = \prod_{l=1}^L a_l^{\nu_l} \quad (1.22)$$

où $\nu_l = \nu''_l - \nu'_l$ et a_l est l'activité. L'activité d'une espèce chimique correspond à sa « concentration effective » au sein d'un mélange réel. C'est une quantité adimensionnelle mais sa définition dépend du choix de l'état standard du mélange considéré. Dans le cas d'un mélange gazeux, l'activité d'un composé est exprimée en fonction de sa pression partielle (p_l) : $a_l = \gamma_l p_l / P^0$, où P^0 est la pression standard, égale à 1 bar et γ_l est le coefficient d'activité de l'espèce l ($0 \leq \gamma_l \leq 1$). Ce coefficient rend compte du caractère non idéal du mélange. Pour un gaz parfait, $\gamma_l = 1$. L'activité peut aussi s'exprimer en fonction de sa concentration moléculaire, n_l : $a_l = \gamma_l n_l / N^0$, où N^0 est la concentration moléculaire de référence, égale à 1 molécule.cm⁻³, ou de sa fraction molaire, y_l : $a_l = \gamma_l y_l / Y^0$, où Y^0 est la fraction molaire standard, égale à 1.

Pour notre exemple 1.19, la constante de réaction est :

$$Q_{Ri} = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (1.23)$$

Si on exprime l'activité en unité de pression, la constante de réaction, que l'on va alors noter Q_{pRi} , devient² :

$$Q_{pRi} = \frac{\left(\frac{p_C}{P^0}\right)^c \left(\frac{p_D}{P^0}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{P^0}\right)^a \left(\frac{p_B}{P^0}\right)^b} \quad (1.24)$$

En unité de concentration moléculaire, la constante de réaction, notée Q_{nRi} , devient :

$$Q_{nRi} = \frac{\left(\frac{n_C}{N^0}\right)^c \left(\frac{n_D}{N^0}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{N^0}\right)^a \left(\frac{n_B}{N^0}\right)^b} \quad (1.25)$$

Et finalement en unité de fraction molaire, la constante de réaction Q_{yRi} s'écrit :

$$Q_{yRi} = \frac{\left(\frac{y_C}{Y^0}\right)^c \left(\frac{y_D}{Y^0}\right)^d}{\left(\frac{y_A}{Y^0}\right)^a \left(\frac{y_B}{Y^0}\right)^b} \quad (1.26)$$

Pour une espèce i d'un mélange idéal de gaz, on a la relation :

$$p_i = n_i k_B T = y_i P_{tot} \quad (1.27)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et P_{tot} la pression totale du mélange. On en déduit donc la relation :

$$Q_{pRi} = Q_{nRi} \left(\frac{N^0 k_B T}{P^0} \right)^{\sum_{l=1}^L \nu_{li}} = Q_{yRi} \left(\frac{Y^0 P_{tot}}{P^0} \right)^{\sum_{l=1}^L \nu_{li}} \quad (1.28)$$

avec $\sum_{l=1}^L \nu_{li} = c + d - a - b$, le bilan stoechiométrique de la réaction i .

La constante de réaction est reliée à l'énergie de Gibbs par la relation :

$$\Delta G_i = \Delta G_i^0 + RT \ln Q_{pRi} \quad (1.29)$$

La constante de réaction est appelée constante d'équilibre, K_{pi} , lorsque ce sont les valeurs des activités à l'équilibre qui sont prises. A l'équilibre, $Q_{pRi} = K_{pi}$ et $\Delta G_i = 0$. On obtient donc la relation :

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln K_{pi} \quad (1.30)$$

qui peut s'exprimer de cette manière :

$$K_{pi} = \exp(-\Delta G_i^0 / RT) \quad (1.31)$$

En utilisant l'équation 1.7, on trouve que :

$$K_{pi} = \exp \left(\frac{\Delta S_i^0}{R} - \frac{\Delta H_i^0}{RT} \right) \quad (1.32)$$

et d'après l'équation 1.28 :

$$K_{ni} = \left(\frac{P^0}{N^0 k_B T} \right)^{\sum_{l=1}^L \nu_{li}} \exp \left(\frac{\Delta S_i^0}{R} - \frac{\Delta H_i^0}{RT} \right) \quad (1.33)$$

2. On considère un gaz parfait, donc le coefficient d'activité, γ_l , est égal à 1.

Les variations d'entropie et d'enthalpie du système se calculent à partir des entropies et enthalpies des espèces l :

$$\frac{\Delta S_i^0}{R} = \sum_{l=1}^L \nu_{li} \frac{s_l^0(T)}{R} \quad (1.34)$$

et

$$\frac{\Delta H_i^0}{RT} = \sum_{l=1}^L \nu_{li} \frac{h_l^0(T)}{RT} \quad (1.35)$$

Or, selon les équations 1.15 et 1.16, les entropies et les enthalpies des espèces l se calculent grâce aux coefficients NASA. On peut donc calculer la constante d'équilibre d'une réaction grâce à l'énergie libre de Gibbs et donc avec les coefficients NASA.

1.1.3 Le Programme TECA

Pour calculer l'équilibre thermodynamique d'un système nous utilisons le programme TECA (Thermodynamic Equilibrium Calculator) qui a été développé par Roda Bounaceur du *Laboratoire Réactions et Génie des Procédés* (LRPG - CNRS). Pour un système à température et pression données, ayant une composition initiale quelconque, ce programme calcule la composition que ce système aura à l'équilibre thermodynamique. Il fonctionne sur le principe de la minimisation de l'énergie de Gibbs expliqué dans la partie 1.1.1. Il utilise des fonctions modifiées du code STANJAN (Reynolds, 1986).

Par exemple, prenons un système qui contient 14 espèces : H_2 , He, H, H_2O , CO, N_2 , CH_4 , NH_3 , HCN, CH_3 , OH, CO_2 , N et O_2 . Ces espèces sont les plus abondantes dans les atmosphères des Jupiters Chauds Zahnle et al. (2009b); Moses et al. (2011); Venot et al. (2012). Nous partons des abondances élémentaires solaires (Grevesse and Sauval, 1998) réparties entre 5 espèces, comme présenté dans le tableau 1.1. TECA nous permet de connaître la composition à l'équilibre thermodynamique du système à différents couples de pression et température, comme par exemple ($P = 100$ bar, $T=1200$ K) et ($P = 0.1$ bar, $T = 2000$ K) :

Cet exemple nous permet d'illustrer, pour des abondances solaires, que la composition chimique du système dépend des conditions de pression et température. A haute pression et « moyenne » température (100 bar, 1200 K), le carbone se trouve majoritairement sous forme de méthane (CH_4) et l'eau (H_2O) est le réservoir de l'oxygène (O). On remarque également que l'hydrogène atomique (H) est assez peu abondant ($y_H = 1.81 \times 10^{-08}$). En revanche, à plus basse pression et plus haute température (0.1 bar, 2000 K), le carbone est cette fois principalement sous forme de monoxyde de carbone (CO). Bien que H_2O soit toujours l'espèce oxygénée la plus abondante, la quantité d'oxygène est répartie presque équitablement entre H_2O et CO. Dans ces conditions là, H est beaucoup plus abondant ($y_H = 1.48 \times 10^{-02}$), car la température permet la thermolyse de H_2 et H_2O .

Ce programme est utilisé pour connaître l'équilibre thermodynamique des atmosphères modélisées. Ce résultat nous sert de conditions initiales pour les simulations dans lesquelles nous étudions l'évolution cinétique des composés atmosphériques.

composé	abondance initiale	abondance à l'équilibre thermodynamique à	
		100 bar, 1200 K	0.1 bar, 2000 K
H ₂	8.53×10^{-01}	8.53×10^{-01}	8.40×10^{-01}
He	1.45×10^{-01}	1.46×10^{-01}	1.44×10^{-01}
H	0.0	1.81×10^{-08}	1.48×10^{-02}
H₂O	0.0	1.16×10^{-03}	5.84×10^{-04}
CO	0.0	2.53×10^{-07}	5.61×10^{-04}
N ₂	7.11×10^{-05}	2.95×10^{-05}	7.05×10^{-05}
CH₄	5.66×10^{-04}	5.66×10^{-04}	2.63×10^{-12}
NH ₃	0.0	8.33×10^{-05}	1.35×10^{-09}
HCN	0.0	1.81×10^{-10}	1.08×10^{-10}
CH ₃	0.0	2.72×10^{-10}	1.14×10^{-12}
OH	0.0	2.03×10^{-13}	1.05×10^{-06}
CO ₂	0.0	2.51×10^{-10}	8.58×10^{-08}
N	0.0	2.27×10^{-21}	7.53×10^{-11}
O ₂	5.78×10^{-4}	1.12×10^{-21}	3.97×10^{-12}

TABLE 1.1 – Composition d'un système contenant 14 espèces.

Composition en fonction des conditions initiales

Nous pouvons utiliser ce code pour déterminer de façon plus générale comment se répartissent les éléments chimiques (C, H, O et N) entre les différentes espèces en fonction de la pression et la température. La répartition sera aussi différente en fonction du rapport C/O et de la métallicité (abondances des éléments C, O et N par rapport à l'hydrogène). Nous partons, en fonction des cas, des abondances élémentaires protosolaire (Lodders and Palme, 2009)³ $\times 1$, $\times 10$ ou $\times 100$ et d'un rapport C/O solaire (0,458), égal à 1 ou bien supérieur à 1 (1,18). Ces abondances se répartissent ensuite entre 105 espèces (espèces de notre base nominale (voir paragraphe 1.5)). Il faut noter que nous faisons toujours l'approximation des gaz parfaits, bien qu'à haute pression (au-delà de 1 bar), les interactions à courte distance entre les molécules ne peuvent plus être négligées. En toute rigueur, il faudrait ajouter des facteurs correctifs pour prendre en compte les interactions de type van der Waals.

Rapport C/O solaire et abondances élémentaires solaires

- Carbone : on voit sur la figure 1.1 qu'à basse température, le carbone est toujours majoritairement contenu dans le méthane. Lorsque la température augmente, le carbone passe petit à petit dans le monoxyde de carbone, jusqu'à ce que ce dernier devienne le composé réservoir de carbone. La température à laquelle le carbone devient plus abondant que le méthane dépend de la pression. A 0.001 bar, c'est vers 720 K que la transition a lieu. A plus haute pression, 100 bar, la température de transition est de 1855 K. On voit que plus la pression augmente, plus le méthane reste le composé réservoir de carbone pour une gamme de température plus grande. A haute température et basse pression (0.001

3. Les abondances élémentaires utilisées dans cette thèse ne sont pas toujours les mêmes. Initialement, nous travaillons avec celles de Grevesse and Sauval (1998). Au milieu de la thèse, nous avons décidé d'utiliser celles de Lodders and Palme (2009).

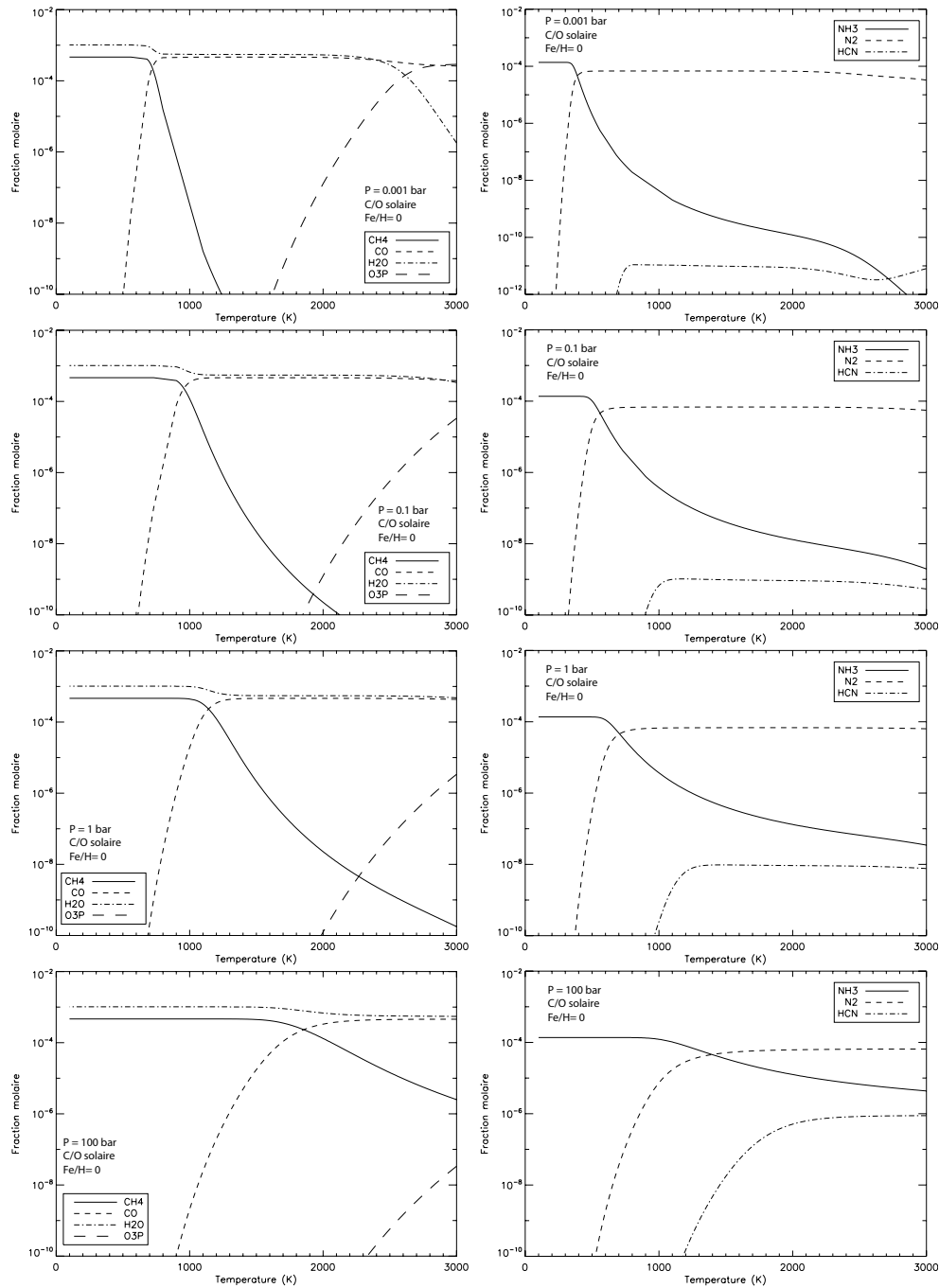


FIGURE 1.1 – Répartition des éléments C, O et N pour des abondances élémentaires protosolaires (Lodders and Palme, 2009), et un rapport C/O solaire

bar) on voit que la fraction molaire de CO diminue. Ce n'est pas parce qu'un autre composé devient réservoir de carbone, mais parce que le milieu n'est plus dominé par du H_2 , mais par du H. La thermolyse de H_2 donnant deux atomes de H, la fraction molaire des autres composés change.

- Oxygène : l'oxygène est la plupart du temps contenu majoritairement dans l'eau. CO

devient le composé oxygéné majoritaire après 2395 K lorsque la pression est de 0.001 bar, après 2900 K pour une pression de 0.1 bar, et pour des températures plus élevées, qui ne sont pas visibles sur la figure 1.1 pour des pressions plus fortes. L'oxygène moléculaire, $O(^3P)$ augmente lorsque la température augmente et devient le réservoir de carbone à haute température : un tout petit peu avant 3000 K pour 0.001 bar, et pour des températures plus élevées, qu'on ne visualise pas, pour des pressions plus grandes.

- Azote : on observe la figure 1.1 que l'azote est contenu dans l'ammoniaque à basse température. A 0.001 bar, c'est vers 390 K que le diazote devient le composé azoté majoritaire. Comme dans le cas du carbone, plus la pression augmente et plus la température où il y a changement de composé réservoir augmente. A 100 bar, le changement a lieu vers 1400 K. A température égale, plus la pression augmente et plus HCN devient abondant. Cependant, dans la gamme de pressions et températures étudiée, il ne devient jamais le composé réservoir d'azote. Comme pour CO, on voit que la quantité de N_2 diminue à basse pression et haute température à cause de la thermolyse de H_2 qui fait que l'atmosphère est composée majoritairement de H.

Rapport C/O solaire et abondances élémentaires protosolaires $\times 100$

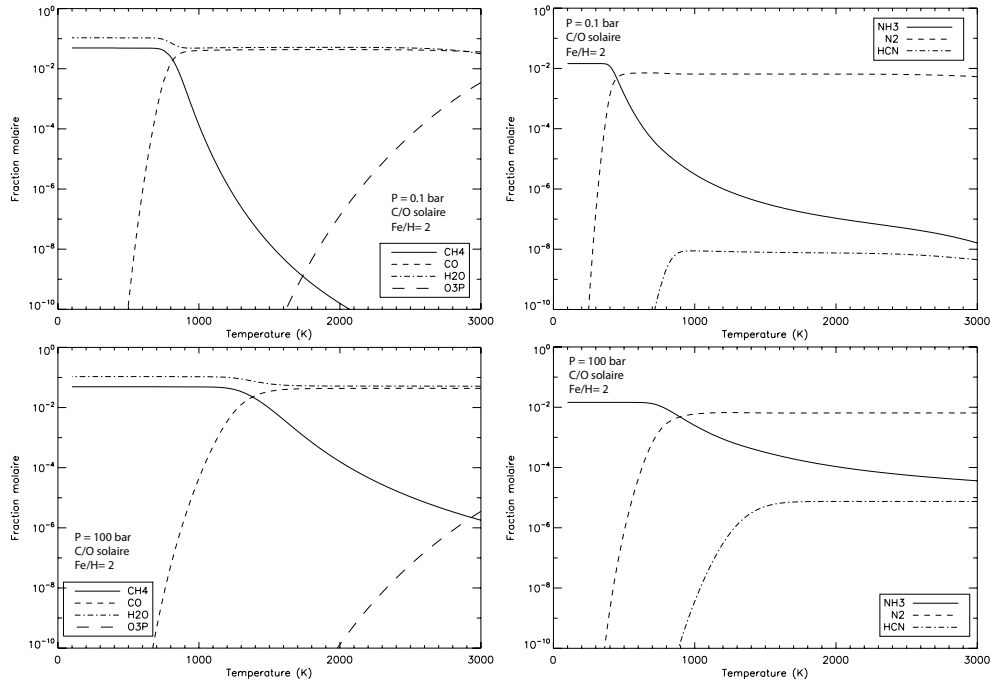


FIGURE 1.2 – Répartition des éléments C, O et N pour des abondances élémentaires protosolaires $\times 100$ (Lodders and Palme, 2009), et un rapport C/O solaire

Comme pour le cas des abondances élémentaires protosolaires, on remarque sur la figure 1.2 que le méthane est le réservoir de carbone pour des basses températures et la

température pour laquelle le monoxyde de carbone devient le composé carboné majoritaire se décale vers les hautes valeurs lorsque la pression augmente. De même pour l'azote qui est contenu dans NH_3 à basse température, puis dans N_2 . Le fait de multiplier les abondances élémentaires protosolaires par 100 diminue la température de transition d'une espèce majoritaire à une autre. En effet, pour une même pression, la transition aura lieu à une température plus froide par rapport au cas des abondances élémentaires protosolaires classiques. Bien que la quantité d'oxygène moléculaire augmente lorsque la température augmente, on ne le voit jamais devenir le composé réservoir d'oxygène. Là aussi, à basse pression et haute température, on remarque que la fraction molaire de H_2O , CO et N_2 diminue à cause de la dilution dans H .

Rapport $\text{C}/\text{O} = 1$ et abondances élémentaires protosolaires

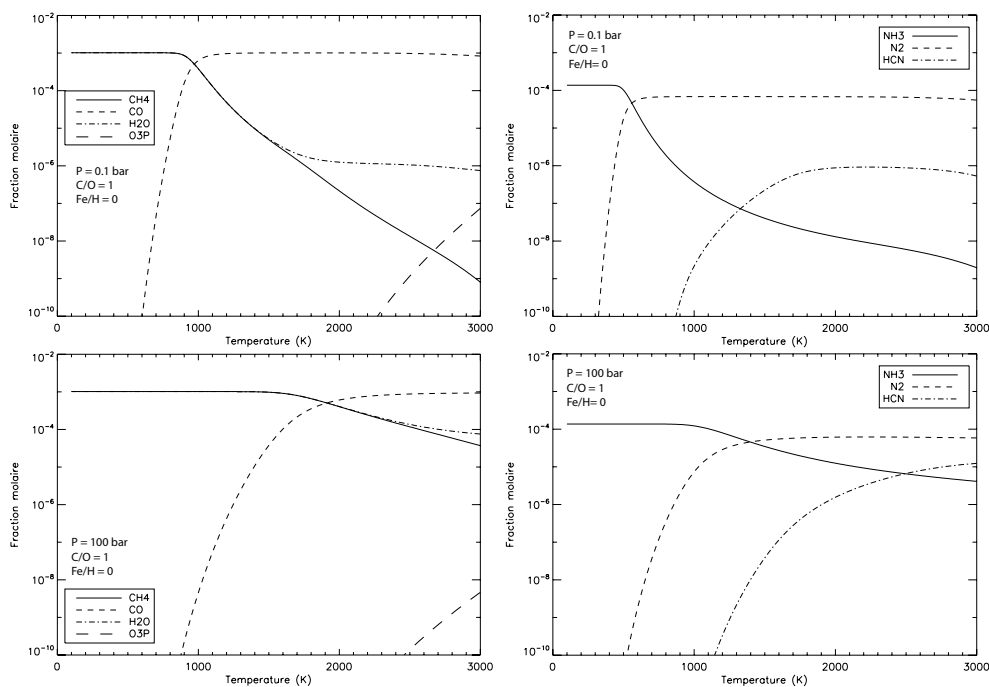


FIGURE 1.3 – Répartition des éléments C, O et N pour des abondances élémentaires protosolaires (Lodders and Palme, 2009), et un rapport $\text{C}/\text{O} = 1$

On voit sur la figure 1.3 que le carbone et l'oxygène étant présent en même proportion dans le mélange, les espèces réservoirs de ces deux éléments, respectivement CH_4 et H_2O , ont la même abondance à basse température. Lorsque la température augmente, la quantité de CO augmente (et celle de CH_4 diminue), jusqu'à ce qu'il devienne plus abondant que le méthane. Pour une pression donnée, la température de transition est la même que dans le cas du rapport C/O solaire. On remarque qu'à basse température, la quantité de H_2O diminue en même temps que celle de CH_4 . La conséquence est que lorsque le CO devient l'espèce réservoir de carbone, elle devient aussi l'espèce réservoir d'oxygène. A partir de 1400 K, les abondances de CH_4 et H_2O ne sont plus égales. La quantité d'eau reste approximativement constante, alors que la quantité de méthane continue à diminuer car HCN augmente et devient même plus abondant que CH_4 à 1800 K pour $P = 0.1$ bar,

et après 3000 K pour $P = 100$ bar. En ce qui concerne les espèces azotées, le comportement de N_2 et NH_3 ne change pas par rapport au cas C/O solaire. La différence observée concerne HCN qui est plus abondant dans le cas C/O = 1. Comme précédemment on observe que les abondances de CO et N_2 diminuent car elles sont diluées dans H.

Rapport C/O = 1 et abondances élémentaires protosolaires $\times 100$

La figure 1.4 nous montre que dans le cas C/O = 1 et avec des abondances élémentaires

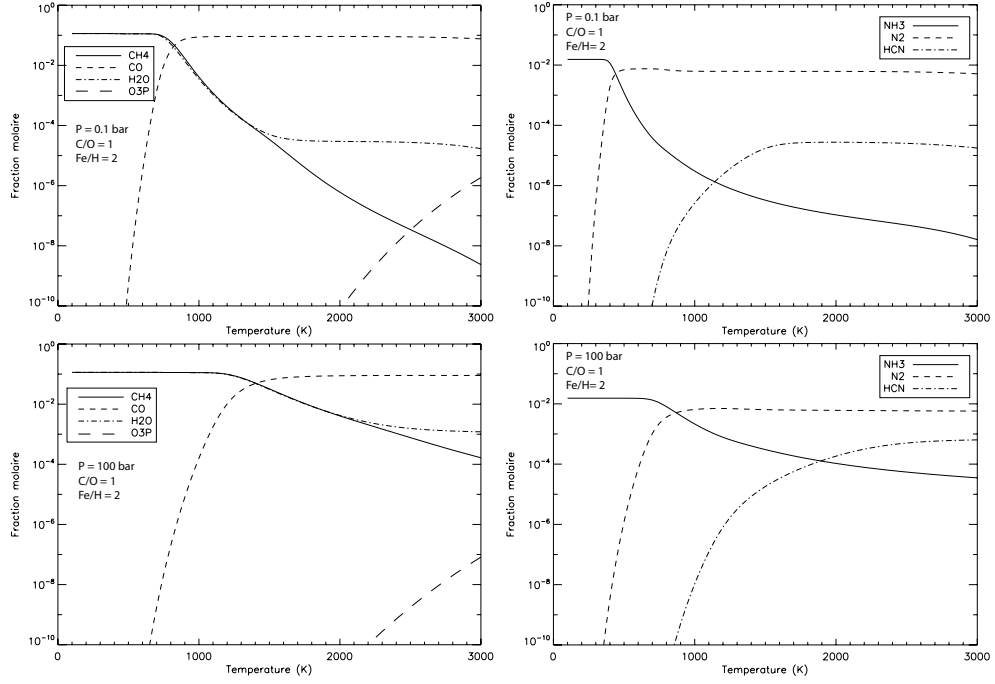


FIGURE 1.4 – Répartition des éléments C, O et N pour des abondances élémentaires protosolaires multipliées par 100 (Lodders and Palme, 2009), et un rapport C/O = 1

protosolaires multipliées par 100, le comportement de toutes les espèces est le même : CH_4 et NH_3 sont les principaux réservoirs de carbone et d’azote, respectivement, à basse température. A des températures plus élevées, CO et N_2 deviennent les espèces réservoirs de carbone et d’azote, respectivement. A pression égale, les températures auxquelles ces changements ont lieu sont plus basses que dans le cas C/O = 1 avec des abondances solaires élémentaires.

Rapport C/O > 1 et abondances élémentaires protosolaires

La figure 1.5 nous montre que la température à laquelle le monoxyde de carbone devient l’espèce réservoir de carbone ne dépend pas du rapport C/O, puisque pour une pression donnée, la température de transition est la même que dans les cas C/O solaire et C/O = 1. Le méthane, en revanche, ne suit pas l’évolution de H_2O et décroît moins vite que dans les deux autres cas. CO devient le réservoir d’oxygène pour une température légèrement plus basse que dans le cas C/O = 1. De même pour l’azote, à une pression donnée, la température à laquelle N_2 devient l’espèce azotée majoritaire est la même que dans le cas C/O = 1. A haute température, on a cette fois plus de HCN que dans les cas

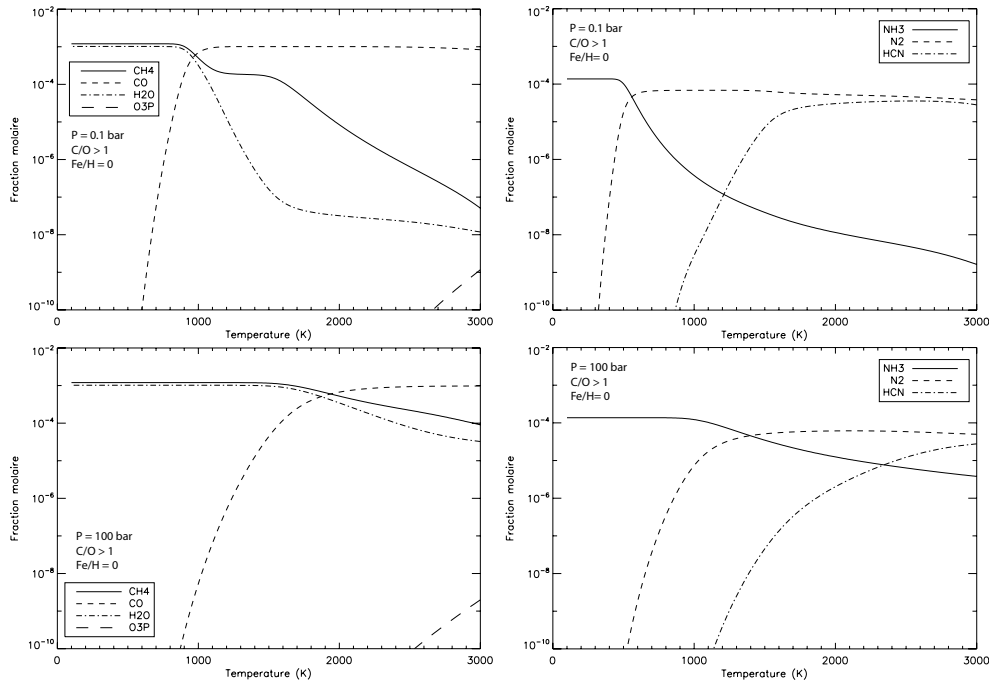


FIGURE 1.5 – Répartition des éléments C, O et N pour des abondances élémentaires protosolaires (Lodders and Palme, 2009), et un rapport C/O > 1

avec moins de carbone. HCN devient presque aussi abondant que le diazote.

Rapport C/O > 1 et abondances élémentaires protosolaires $\times 100$

Comme pour les cas avec un rapport C/O plus bas, le fait d'augmenter la métallicité diminue la température à laquelle il y a changement d'espèce réservoir de carbone, d'oxygène et d'azote. Sinon, l'évolution de l'abondance des espèces représentées sur la figure 1.6 est qualitativement la même que dans le cas avec une abondance élémentaire protosolaire (figure 1.5).

1.2 Cinétique chimique

1.2.1 Définition d'une vitesse de réaction

Considérons un système fermé, à volume constant, dans lequel se déroulent diverses réactions que l'on peut noter de manière générale par la formule 1.18 :

$$\sum_{l=1}^L \nu'_l \chi_l \rightleftharpoons \sum_{l=1}^L \nu''_l \chi_l$$

où ν'_l sont les coefficients stoechiométriques de la réaction dans le sens direct et ν''_l ceux de la réaction dans le sens indirect. Pour les réactions que nous utilisons, ces coefficients sont toujours entiers. ν''_l sera nul, dans le cas où l'espèce χ_l n'apparaît que du côté des réactifs.

La conservation de la matière impose la relation suivante entre toutes les espèces participants à la réaction, avec ν'_l et ν''_l non nuls :

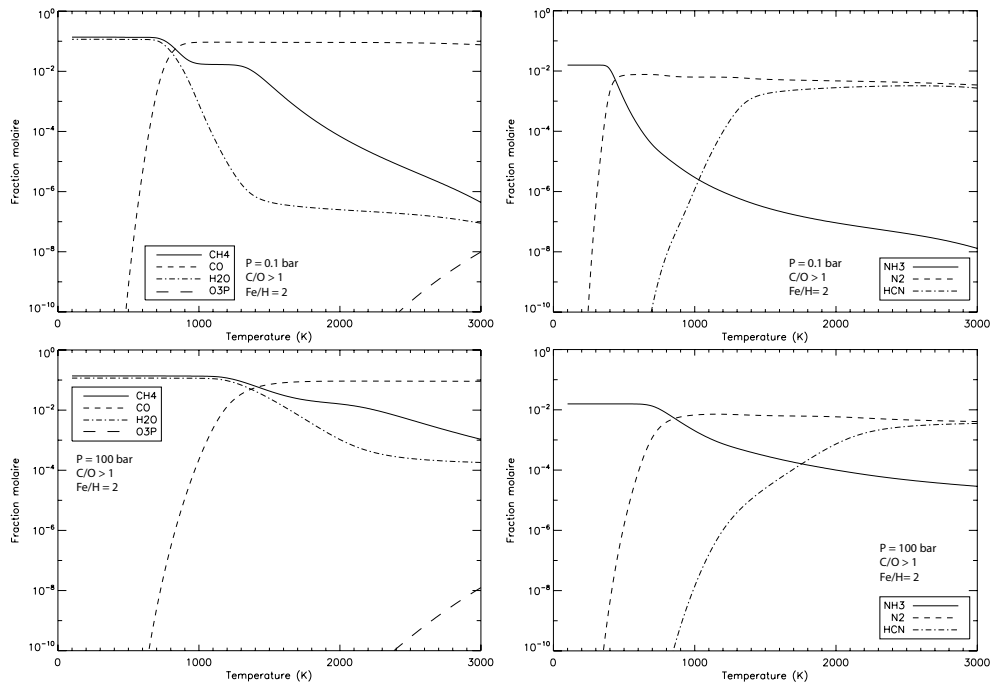


FIGURE 1.6 – Répartition des éléments C, O et N pour des abondances élémentaires protosolaires multipliées par 100 (Lodders and Palme, 2009), et un rapport C/O > 1

$$-\frac{1}{\nu'_l} \frac{d[\chi_l]}{dt} = \frac{1}{\nu''_l} \frac{d[\chi_l]}{dt} = v \quad (1.36)$$

où $[\chi_l]$ est la concentration de l'espèce χ_l . On définit alors v comme le nombre de réactions ayant lieu par unité de temps et de volume, c'est-à-dire la *vitesse de réaction*.

La vitesse de disparition d'un réactant, c'est-à-dire le nombre de molécules détruites par unité de temps et de volume par la réaction est :

$$v'_{\chi_l} = -\frac{d[\chi_l]}{dt} = \nu'_l v \quad (1.37)$$

La vitesse d'apparition d'un produit, c'est-à-dire le nombre de molécules créées par unité de temps et de volume par la réaction est :

$$v''_{\chi_l} = \frac{d[\chi_l]}{dt} = \nu''_l v \quad (1.38)$$

1.2.2 Loi de Van't Hoff

Pour qu'il y ait réaction chimique, il doit y avoir une rencontre entre les réactifs. La probabilité de rencontre sera d'autant plus grande que leur concentration sera élevée. La vitesse de réaction est donc proportionnelle à la concentration des réactifs. Par ailleurs, la température a aussi un effet sur la vitesse de réaction : lorsqu'elle est élevée, l'agitation thermique augmente et les rencontres sont plus probables. De plus, les particules auront une énergie cinétique plus grande, permettant de franchir la barrière d'activation de la réaction. Van't Hoff a postulé une formule générale pour la vitesse de réaction :

$$v = k(T) \prod_l [\chi_l]^{\nu'_l} \quad (1.39)$$

avec $k(T)$ la *constante de vitesse* de la réaction.

1.2.3 Loi d'Arrhénius

L'étude expérimentale de la variation de k en fonction de T montre qu'on obtient une excellente approximation de k avec la relation empirique donnée par Arrhénius.

$$\ln k = C_1 - \frac{C_2}{T} \quad (1.40)$$

où C_1 et C_2 sont deux constantes caractéristiques de la réaction étudiée. La constante C_2 a pour expression :

$$C_2 = \frac{E_a}{R} \quad (1.41)$$

où E_a l'énergie d'activation de la réaction et R la constante des gaz parfaits. L'énergie d'activation peut être comprise comme une barrière énergétique que doivent franchir les réactifs pour aboutir aux produits de la réaction. Cette notion peut être justifiée par plusieurs modèles théoriques (théorie des collisions, modèle de l'état de transition). La variation de la constante de vitesse k en fonction de la température s'écrit donc :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.42)$$

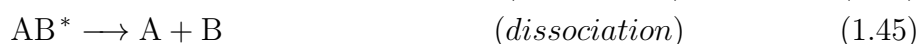
où A est le facteur pré-exponentiel. Cette loi a été modifiée pour prendre en compte une dépendance en température du facteur pré-exponentiel et s'appelle tout simplement *Loi d'Arrhénius modifiée*. C'est celle-ci que nous utilisons dans notre modèle :

$$k(T) = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.43)$$

Pour les réactions à deux corps, la constante de vitesse est exprimée en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, pour les réactions à trois corps, elle est en $\text{cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et pour les réactions de décomposition ou désexcitation thermique (réaction à 1 corps), elle est en s^{-1} .

1.2.4 Les réactions à trois corps

Certaines réactions dépendent de la pression, ce sont les réactions à trois corps. Elles ont un rôle important dans la chimie des atmosphères planétaires. Ces réactions sont le résultat d'une association de deux molécules suivie d'une désexcitation par collision :



La molécule excitée AB^* est instable. Si elle rencontre une molécule quelconque M (appelé troisième corps), cette dernière emportera l'énergie d'excitation sous forme d'énergie cinétique et la molécule AB sera alors stable. Si elle ne rencontre pas de troisième corps, AB^* se redécomposera spontanément en A et B . La probabilité pour que AB^* se désexcite par collision est maximale à haute pression⁴ car les molécules sont très proches. La vitesse de réaction ne dépend alors pas de la concentration du troisième corps $[M]$, mais est limitée par la concentration des radicaux $[A]$ et $[B]$. On est alors ramené à une réaction bimoléculaire et l'expression de la vitesse de réaction devient :

$$v_{\infty} = k_{\infty}[A][B] \quad (1.47)$$

où k_{∞} est la constante de vitesse déterminée dans la gamme des hautes pressions et s'exprime en $\text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

A basse pression, le temps de vie de AB^* est suffisamment court pour que la vitesse de réaction soit limitée par la concentration en tiers corps $[M]$. On peut alors considérer qu'il s'agit d'un processus élémentaire trimoléculaire vérifiant la loi de Van't Hoff :

$$v_0 = k_0[M][A][B] \quad (1.48)$$

où k_0 est la constante de vitesse déterminée dans la gamme des basses pressions et s'exprime cette fois en $\text{cm}^6.\text{molécule}^2.\text{s}^{-1}$. Pour chaque réaction, tous les troisièmes corps n'ont pas la même efficacité à décomposer la molécule AB^* . La concentration du troisième corps, $[M]$, se calcule à partir de la concentration de toutes les molécules du système, $[\chi_l]$, et de leurs efficacités, α_{li} :

$$[M] = \sum_{l=1}^L \alpha_{li}[\chi_l] \quad (1.49)$$

Finalement, la vitesse de réaction v peut être donnée par une relation similaire à la loi de Vant' Hoff où la constante de vitesse effective $k([M], T)$ dépend de la concentration totale, mais s'exprime toujours en $\text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

$$v = k([M], T)[A][B] \quad (1.50)$$

La zone de pression intermédiaire est appelée zone de « fall-off », et la variation de la constante de vitesse y est complexe. Plusieurs formulations sont utilisées pour exprimer cette dépendance, mais elles ont toutes la même expression de la constante de vitesse, k :

$$k([M], T) = k_{\infty} \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F \quad (1.51)$$

où la pression réduite, P_r , est donnée par :

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_{\infty}} \quad (1.52)$$

4. Les notions de haute pression et basse pression sont réaction-dépendantes. En effet, certaines réactions vont se retrouver dans la zone haute pression à quelques centaines de mbars, alors que d'autres l'atteindront lorsque la pression sera de plusieurs bars. Il est donc difficile de quantifier de façon générale ces notions.

On retrouve avec la formulation 1.51 que $\lim_{[M] \rightarrow 0} k([M], T) = k_0[M]F$, on est alors dans le cas d'une réaction trimoléculaire. Pour $\lim_{[M] \rightarrow \infty} (k([M], T)) = k_\infty F$, on retrouve le cas d'une réaction bimoléculaire. Le facteur d'augmentation F change dans les différentes formulations.

Fall-off : Formulation de Lindemann

La formulation la plus ancienne et la plus simple est celle de Lindemann (Lindemann et al., 1922; Hinshelwood, 1926). Dans ce cas, la fonction F est égale à 1.

Fall-off : Formulation de Troe

La formulation de Troe (Troe, 1979, 1983; Gilbert et al., 1983) est basée sur un modèle théorique qui décrit mieux la zone de « fall-off ». Elle tient compte des énergies des radicaux A et B ainsi que de la variation de la vitesse de dissociation de l'intermédiaire excité AB^* formé qui en résulte. L'expression de F est donnée par :

$$\log_{10} F = \frac{\log_{10}(F_{cent})}{1 + \left[\frac{\log_{10}(P_r) + c}{N - d(\log_{10}(P_r) + c)} \right]^2} \quad (1.53)$$

avec

$$\begin{aligned} c &= -0.4 - 0.67 \times \log_{10}(F_{cent}) \\ N &= 0.75 - 1.27 \times \log_{10}(F_{cent}) \\ d &= 0.14 \end{aligned}$$

et F_{cent} est le facteur d'augmentation central :

$$F_{cent} = (1 - a) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right) \quad (1.54)$$

Les 4 paramètres, a , T^* , T^{**} et T^{***} sont appelés les coefficients de TROE et sont propres à chaque réaction. T est la température à laquelle se déroule la réaction.

Fall-off : Formulation SRI

L'institut de recherche SRI International a déterminé une nouvelle approche à partir de travaux de Stewart et al. (1989). La fonction F s'écrit cette fois :

$$F = d \left[a \exp \frac{-b}{T} + \exp \frac{-T}{c} \right]^X T^e \quad (1.55)$$

où

$$X = \frac{1}{1 + (\log_{10} P_r)^2} \quad (1.56)$$

et a , b , c , d et e sont les paramètres SRI, spécifiques à chaque réaction. Les paramètres d et e n'ont pas été discutés dans Stewart et al. (1989), mais ont été rajoutés par Kee

et al. (1996) pour augmenter la flexibilité de cette formulation. Ils peuvent être considérés comme des paramètres qui définissent un facteur d'efficacité en cas de faible collision.

La plupart des réactions du schéma chimique sont exprimées avec la formulation de Troe. Cependant, pour certaines réactions, les coefficients de Troe ne nous sont pas connus. En effet, il faut les déterminer mathématiquement, en utilisant les données expérimentales, et ce n'est pas toujours facile à mettre en oeuvre plusieurs années après l'expérience. Nous utilisons alors la formulation de Lindemann. La formulation SRI est utilisée seulement pour une réaction de la base C₀-C₂-N et deux de la base C₀-C₆-N.

1.3 Constante d'équilibre

La notation d'une réaction i avec un signe \rightleftharpoons signifie qu'elle peut avoir lieu dans le sens direct et dans le sens indirect. Si on reprend l'exemple 1.19, le sens direct est :



et le sens indirect est :



La constante de vitesse associée au sens direct est $k_{fi}(T)$ (le f vient du terme anglais *forward*), et celle associée au sens indirect est $k_{ri}(T)$ (le r venant du terme *reverse*). Généralement, dans un milieu froid, la réaction favorisée est la réaction exothermique, celle qui produit de la chaleur. La réaction inverse, qui est endothermique, est plus difficile à réaliser car elle a besoin de chaleur. C'est pour cette raison que les réactions endothermiques sont souvent négligées dans les modèles d'atmosphères froides, comme c'est le cas pour les atmosphères du Système Solaire (à part la basse atmosphère de Vénus et les zones internes des planètes géantes du Système Solaire). En revanche, lorsque la température est élevée, il y a suffisamment de chaleur dans le système pour amorcer ces réactions et on ne peut donc plus les négliger.

A l'équilibre, la vitesse de production et de disparition des espèces impliquées dans la réaction se compensent. On a alors la vitesse de la réaction directe

$$v_{fi} = k_{fi}(T)[A]^a[B]^b \quad (1.59)$$

et la vitesse de la réaction indirecte

$$v_{ri} = k_{ri}(T)[C]^c[D]^d \quad (1.60)$$

qui sont égales. On a $v_{fi} = v_{ri}$ et donc :

$$\frac{k_{fi}(T)}{k_{ri}(T)} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (1.61)$$

On voit alors apparaître la constante d'équilibre, exprimée avec l'activité en unité de concentration moléculaire (équation 1.25) :

$$\frac{k_{fi}(T)}{k_{ri}(T)} = (N^0)^{\sum_{i=1}^L \nu_{li}} K_{ni} \quad (1.62)$$

que l'on peut exprimer en fonction de K_{pi} , qui dépend de l'activité en unité de pression (équation 1.24) :

$$\frac{k_{fi}(T)}{k_{ri}(T)} = \left(\frac{P^0}{k_B T} \right)^{\sum_{l=1}^L \nu_{li}} K_{pi} \quad (1.63)$$

Nous avons vu avec l'équation 1.33 que la constante d'équilibre pouvait se calculer avec les coefficients NASA. Puisque les coefficients NASA sont tabulés pour tous les composés, à partir de $k_{fi}(T)$, on peut déterminer la constante de vitesse de la réaction inverse :

$$k_{ri}(T) = k_{fi}(T) \left(\frac{k_B T}{P^0} \right)^{\sum_{l=1}^L \nu_{li}} \exp \left(\frac{\Delta H_i^0}{RT} - \frac{\Delta S_i^0}{R} \right) \quad (1.64)$$

Dans la suite du manuscrit, nous notons K_{eq} , le terme $\left(\frac{k_B T}{P^0} \right)^{\sum_{l=1}^L \nu_{li}} \exp \left(\frac{\Delta H_i^0}{RT} - \frac{\Delta S_i^0}{R} \right)$. Nous avons donc une formule simplifiée :

$$K_{eq} = \frac{k_{ri}(T)}{k_{fi}(T)} \quad (1.65)$$

1.4 Mécanismes

Un mécanisme, ou base, est un ensemble de données permettant de décrire l'évolution cinétique d'une espèce ou d'un ensemble d'espèces, dans une gamme de pression, de température et de composition élémentaire. Il regroupe les données cinétiques nécessaires à la modélisation du système : la liste des réactions incluses et les vitesses de réactions correspondantes (k_0 et/ou k_∞ , et les paramètres tels que les efficacités, les coefficients de TROE ou les coefficients SRI). Le mécanisme contient également les données thermodynamiques permettant de calculer les constantes de vitesse inverse (les coefficients NASA) grâce à l'équation 1.64.

Différents mécanismes existent dans le domaine de la combustion qui ont été conçus pour reproduire des processus différents. Il existe par exemple des mécanismes très ciblés, comme celui de l'oxydation de H_2 , ainsi que celui de l'oxydation de CH_4 , mais aussi des mécanismes plus généraux (qui intègrent des mécanismes plus réduits, comme ceux cités précédemment) qui reproduisent l'évolution cinétique de nombreuses espèces. Ils ont chacun été validés par des expériences correspondant à leur domaine de validité.

1.5 Base C₀-C₂

1.5.1 Présentation de la base

Le mécanisme principal que nous avons utilisé est dérivé de la base C₀-C₂ de Barbé et al. (1995), qui a été régulièrement mise à jour, notamment par Fournet et al. (1999) et Bounaceur et al. (2010). Ce mécanisme permet de reproduire la cinétique des espèces contenant moins de trois atomes de carbones. Il contient toutes les réactions unimoléculaires et bimoléculaires qui impliquent des radicaux ou des molécules contenant au plus deux atomes de carbone (C₀ correspond à une molécule n'ayant aucun atome de carbone, telle que H), ainsi que certaines molécules contenant trois ou quatre atomes de carbone, dont la présence est indispensable pour modéliser correctement les atomes C₀-C₂, car

ce sont des produits de réactions. Ce mécanisme a été construit en utilisant une grille de réactions, comme l'a proposé Tsang and Hampson (1986) : une grille est construite en écrivant toutes les espèces du système deux fois. Une première fois dans la première colonne et une seconde fois sur la première ligne. On regarde pour chaque espèce de la première colonne les réactions qui les lient à toutes les espèces de la première ligne. Ainsi, toutes les réactions directes impliquant les réactifs considérés ont été systématiquement écrites. Cette base contient 60 espèces : 46 réactifs (19 molécules et 27 radicaux) ayant moins de trois atomes de carbone et 14 espèces à trois ou quatre atomes de carbone. Ces espèces sont impliquées dans 480 réactions réversibles, et 6 réactions irréversibles (voir paragraphe 1.5.2), soit au total 966 réactions. Voici les espèces de la base C₀-C₂ : H, H₂, H₂O, O₂, O(³P), OH, OOH, CO, H₂O₂, CH₄, H₂CO, CH₃OH, CO₂, CH₃OOH, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₂CO, CH₃CHO, C₂H₅OH, C₂H₅OOH, CH₃COOOH, cC₂H₄O (Oxyde d'éthylène), C, CH, ¹CH₂ (singulet), ³CH₂ (triplet), CH₃, HCO, CH₂OH, CH₃O, CH₃OO, C₂H, C₂H₃, C₂H₅, CHCO, CH₂CHO, CH₃CO, C₂H₅O, C₂H₄OOH, C₂H₅OO, CH₃COOO, CH₃OCO, CO₂H, C₂H₄OH-1, C₂H₄OH-2, C₃H₈, C₄H₈, C₄H₁₀, C₂H₅CHO, C₃H₇OH, C₃H₇O, C₄H₉O, C₂H₆CO, C₃H₈CO, C₂H₃CHO, C₃H₇-1, C₄H₉-1, C₄H₉-2 et C₃H₇-2.

Ce mécanisme C₀-C₂ a été largement validé pour des températures allant de 300 à 2500 K et des pressions comprises entre 0.01 et 100 bar pour différents types de réacteurs tels que des tubes à onde de choc, des réacteurs parfaitement agités, des réacteurs à piston, des machines à compression rapide et des flammes laminaires (e.g. Battin-Leclerc et al. (2006); Bounaceur et al. (2007); Anderlohr et al. (2010); Bounaceur et al. (2010); Wang et al. (2010)). Le travail le plus récent est celui de Dirrenberger et al. (2011) qui a étudié expérimentalement et a modélisé la vitesse de combustion laminaire de plusieurs mélanges, comprenant de l'air, de l'hydrogène et des constituants du gaz naturel. Les vitesses de combustion laminaire sont des paramètres importants dans de nombreux domaines de la science de la combustion, tels que la conception des brûleurs et la prévision des explosions. Ces paramètres jouent également un rôle essentiel dans la détermination de plusieurs aspects importants du processus de combustion dans les moteurs à allumage commandé.

1.5.2 Constante de vitesse des réactions inverses

Pour la plupart des réactions réversibles, les constantes de vitesse ne sont disponibles que dans le sens exothermique (sens direct). Les constantes de vitesse correspondant aux réactions endothermiques (sens indirect), $k_r(T)$, sont donc calculées en faisant le rapport entre la constante de vitesse de la réaction directe $k_f(T)$ et la constante d'équilibre $K_{eq}(T)$, calculée avec les données thermodynamiques (voir section 1.1.2). Cependant, les constantes de vitesses ont parfois été mesurées dans les deux directions. Dans ces cas là, le rapport $k_f(T)/k_r(T)$ diffère de $K_{eq}(T)$ puisque des incertitudes différentes affectent les constantes de réactions et les données thermodynamiques. Calculer $k_r(T)$ en utilisant $K_{eq}(T)$ assure la cohérence entre la cinétique et la thermodynamique en imposant au modèle cinétique d'évoluer strictement vers l'équilibre thermodynamique que l'on calcule. Cependant, ce choix n'est pas toujours le seul que l'on puisse faire. Premièrement, il en résulte une propagation dans $k_r(T)$ de l'erreur affectant $k_f(T)$ mais aussi celle affectant $K_{eq}(T)$. Deuxièmement, les données thermodynamiques utilisées pour calculer $K_{eq}(T)$ possèdent une certaine incertitude et peuvent changer, car elles sont régulièrement mises à jour, tout comme les données cinétiques. Dans le domaine de la combustion, il est

habituel d'utiliser des constantes de vitesse mesurées expérimentalement (quand elles sont disponibles dans la gamme de température d'intérêt), plutôt que celles inversées thermodynamiquement. Il n'y a pas de règle évidente à ce sujet, mais la validation du mécanisme avec des expériences hors-équilibre semble être la meilleure manière de choisir entre des constantes de vitesse différentes. C'est ce critère que nous avons utilisé et notre réseau nominal comporte des vitesses inversées thermodynamiquement pour la plupart des réactions, mais pas pour 3 réactions importantes de la base C₀-C₂. Les réactions inverses pour lesquelles nous avons mis des données expérimentales sont la dissociation thermique du méthane en radicaux méthyle et hydrogène (réaction 1.66), de l'éthane en deux radicaux méthyle (réaction 1.67) et du peroxyde d'hydrogène en deux radicaux hydroxyles (réaction 1.68).



A haute température, la cinétique est très sensible à ces réactions et elles ont été largement étudiées expérimentalement (e.g. Baulch et al. 1994; Golden 2008; Troe 2011). Pour cette raison, nous utilisons les données cinétiques mesurées expérimentalement pour le sens direct et indirect, au lieu de calculer la constante de vitesse du sens indirect avec les paramètres thermodynamiques.

Pour ces trois réactions, nous comparons sur la figure 1.7 le rapport $k_f(T)/k_r(T)$ avec la constante d'équilibre $K_{eq}(T)$. Nous voyons ainsi que l'écart entre les deux est assez faible pour la plupart des températures. Le fait d'utiliser une constante de vitesse mesurée expérimentalement pour la réaction inverse n'introduit qu'un faible écart à l'équilibre. Pour la réaction 1.67, cet écart est au maximum de 17%. Pour la réaction 1.66, l'écart est plus prononcé à faible température (< 1000 K) et haute température (> 1500 K). Au maximum, l'écart entre les deux est de 310%. Finalement pour la réaction 1.68, l'écart est plus prononcé pour des températures supérieures à 1700 K, et est au maximum de 45%.

1.6 Base C₀-C₆

Nous avons également développé un autre mécanisme pour les hydrocarbures qui est plus complet, la base C₀-C₆. Cette base, validée sur la même gamme de pressions et températures que la base C₀-C₂, est capable de reproduire la cinétique des espèces ayant jusqu'à 6 atomes de carbones. Elle a été créée pour pouvoir reproduire la formation des hydrocarbures insaturés, et spécialement des aromatiques comme le benzène (Fournet et al., 1999). Cette base a été construite à partir de données de la littérature (Westmoreland et al., 1989; Tsang, 1991; Miller and Melius, 1992; Lindstedt and Maurice, 1996; Hidaka et al., 1996; Wang and Frenklach, 1997). Cette base fut testée avec succès par la modélisation de flammes prémélangées d'acétylène et de butadiène (Fournet et al., 1999) et pour la prédiction des délais d'auto-inflammation de l'acétylène, de l'allène, du propyne

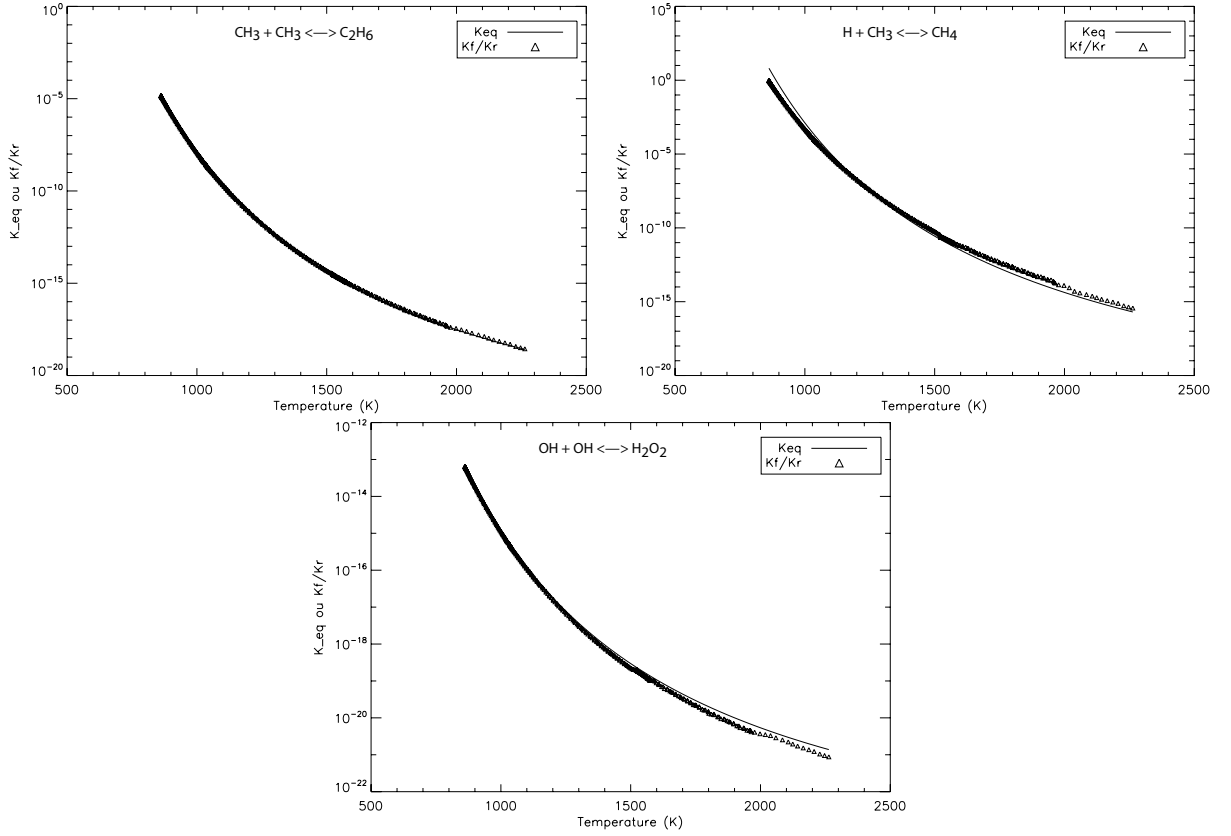


FIGURE 1.7 – Constante d'équilibre $K_{eq}(T)$ (en trait plein), calculée grâce aux données thermodynamiques pour les trois réactions que nous inversons grâce aux données expérimentales. Nous avons superposé le rapport $k_f(T)/k_r(T)$ utilisé dans le modèle (triangles).

et du butadiène en tube à onde de choc (Baugé et al., 1998). Tout comme la base C₀-C₂, cette base est régulièrement mise à jour, notamment avec les travaux sur l'oxydation du toluène (Bounaceur et al., 2005).

Pour pouvoir décrire parfaitement les espèces C₆, elle contient des espèces plus lourdes, ayant jusqu'à 14 atomes de carbones. Les espèces incluses sont les mêmes que dans la base C₀-C₂, avec en plus : aC₃H₄, pC₃H₄, C₄H₂, C₄H₄, C₄H₆-12, C₄H₆-13, C₄H₆-1, C₄H₆-2, iC₄H₈, C₅H₈, iC₅H₈, cC₅H₆, cC₆H₆, C₇H₈, cC₅H₄O, C₃H₂, C₂H₃CHO, cC₃H₄, cC₃H₆, tC₄H₄, C₆H₂, cC₄H₆, lC₆H₄, lC₆H₈, cC₆H₈, cC₆H₁₀, cC₈H₁₀, iC₃H₇, C₃H₃, C₃H₅, C₃H₆Y, C₃H₅-1, C₃H₅-2, nC₄H₃, iC₄H₃, nC₄H₅, iC₄H₅, C₄H₅-13, C₄H₅-14, C₄H₅-21, lC₆H₅, lC₆H₇, cC₆H₄, cC₆H₅, cC₆H₇, cC₆H₉, C₄H₇-1, C₄H₇-2, C₄H₇Y, C₄H₇T, iC₄H₇, C₄H₇V, C₅H₉Y, iC₅H₉, CH₂CHCO, cC₃H₃, C₄H₄O, cC₅H₅OH, cC₆H₅OH, C₆H₄O₂, C₆H₅C₂H, C₈H₁₀, C₈H₈, cC₁₀H₁₀, C₆H₅CH₀, C₁₂H₁₀, C₆H₅OOH, cC₅H₅, lC₅H₅, cC₅H₃O, cC₅H₅O, cC₅H₄OH, cC₆H₅O, C₆H₅O₂, cC₆H₄OH, OC₆H₄OH, HOC₆H₄CH₃, C₆H₄OHCHO, C₆H₅CH₂OH, C₆H₅CH₂OOH, C₁₄H₁₄, C₁₄H₁₂, C₇H₇, C₆H₄CH₃, C₆H₄OHCO, C₆H₄CH₃O₃, OC₆H₄CH₃, HOC₆H₄CH₂, C₆H₅CO, C₆H₅CHOH, C₆H₅CH₂O, HOC₆H₄CH₂O, C₆H₅CH₂OO, cC₈H₉, cC₈H₉-1, C₆H₅C₂H₂, cC₁₄H₁₃, cC₈H₉OOH, cC₈H₉O, OOC₆H₄CH₃, C₁₀H₈, C₁₀H₇, C₉H₇, C₉H₈, C₄H₈O, C₄H₉OH, C₃H₇OCH₃, C₃H₇OOCH₃, C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₃H₇OOH, C₅H₁₀, C₆H₁₂, C₄H₉CHO, C₃H₅OH, C₂H₅COOH, C₃H₅CHO, C₄H₇OH, C₆H₁₀, C₇H₁₂, C₄H₇OOH, C₅H₈O, C₅H₉OH, C₈H₁₄, CH₃CHCO, cC₃H₆O, cC₄H₈O, cC₅H₁₀O, cC₆H₁₂O, C₅H₉O, C₅H₉O₃, C₄H₇O, C₄H₇O₃, C₃H₅O et C₃H₅O₃.

Au total, la base C₀-C₆ contient 195 espèces, impliquées dans 1514 réactions réversibles et 20 réactions dont les constantes de vitesses inverses ne sont pas calculées grâce à la constante d'équilibre mais avec des mesures expérimentales.

Pour les espèces les plus abondantes dans l'atmosphère des Jupiters Chauds, j'ai vérifié dès le début de ma thèse que la base C₀-C₂ donnait les mêmes résultats, pour un mélange ayant un rapport C/O solaire. Ainsi, pour gagner du temps de calcul, la plupart des modélisations faites pendant ma thèse ont été réalisées avec la base C₀-C₂. Une application de la base C₀-C₆ se trouve dans le Chapitre 3, paragraphe 3.7.2.

1.7 Bases azotées

1.7.1 Base nominale

Dans notre modèle nominal, le mécanisme azoté est dérivé de Konnov (2000, 2009) et Coppens et al. (2007). Le développement de ce mécanisme est basé sur une analyse détaillée de la chimie de la combustion des oxydes d'azote (Konnov and De Ruyck, 1999a), de l'ammoniac (Konnov and De Ruyck, 2000b), de l'hydrazine (Konnov and De Ruyck, 2001b), et sur la modélisation de la formation des oxydes d'azote dans différents systèmes de combustion (Konnov and De Ruyck, 1999b, 2000a, 2001a). Ce mécanisme a été testé au California Institute of Technology et a été jugé convenable pour les simulations de détonation à une dimension et pour les simulations d'explosions à volume constant (Schultz and Shepherd, 1999). Il a aussi été préféré par les chercheurs de l'Université de Bielefeld en Allemagne pour l'analyse de la structure de flamme⁵ et la recombustion⁶ de NO dans des flammes C₃ (Atakan and Hartlieb, 2000). Nous considérons en plus les voies réactionnelles pour l'oxydation de HCN issues de Dagaut et al. (2008). Notre mécanisme azoté nominal a été validé pour des températures allant de 298 à 3850 K, pour des pressions allant de 0.01 à 30 bar et pour des richesses de mélange⁷ allant de 0.5 à 2. Il a été validé grâce à des données expérimentales, comme par exemple l'étude de l'oxydation de HCN dans un réacteur à jet de silice (JSR) à la pression atmosphérique et pour des températures entre 1000 et 1400 K (Dagaut et al., 2008). Il a également été validé par l'étude des vitesses de flammes laminares dans des mélanges NH₃ - N₂O (Brown and Smith, 1994). Notre base azotée contient 477 réactions réversibles, impliquant 42 espèces : NO₃,

5. Une flamme est une réaction de combustion vive se produisant dans une zone d'épaisseur faible : elle produit de la chaleur et émet en général de la lumière. On distingue trois types de flamme : la flamme de diffusion (les réactifs, combustible et comburant, sont séparés), de prémélange (les réactifs forment une phase homogène) et de décomposition (il n'y a pas de combustion, mais un corps se décompose en émettant un dégagement thermique et des gaz)

6. La recombustion est une technique non catalytique de traitement des fumées qui présente une efficacité reconnue pour contrôler les émissions de NO_x.

7. La richesse, également appelé rapport d'équivalence, correspond au quotient (Borghini and Destriau, 1995) :

$$\phi = \frac{[\text{combustible}]/[\text{comburant}]_{\text{mélange étudié}}}{([\text{combustible}]/[\text{comburant}])_{\text{mélange stoechiométrique}}} \quad (1.69)$$

Le comburant est le plus souvent le dioxygène. Le combustible est dans ce cas-ci le méthane ou le gaz naturel. Un mélange riche, dont la richesse est plus grande que 1, est un mélange riche en combustible. Par exemple, la combustion stoechiométrique du méthane s'écrivant : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, un mélange équimolaire, une fois CH₄ pour une fois O₂, est un mélange de richesse égale à 2.

HONO₂, CH₃ONO, CH₃NO₂, HNO₂, CH₃NO, NO₂, HONO, HCN₂, HCNO, N₂O, NCO, HNO, HOCN, NNH, H₂CN, N(⁴S), CN, HNCO, NO, NH, NH₂, HCN, NH₃, N₂, N₂O₄, N₂O₃, N₂H₂, N₂H₃, N₂H₄, HNNO, HNOH, HNO₃, NH₂OH, H₂NO, CNN, H₂CNO, C₂N₂, HCNH, HNC, HON et NCN.

1.7.2 Autres bases azotées

La chimie des espèces azotées est un domaine de recherche toujours très actif au jour d'aujourd'hui. Modéliser ces espèces est assez complexe et il existe plusieurs réseaux regroupant des réactions différentes impliquant ces espèces. Ces différentes bases ont toutes été créées dans des conditions d'étude différentes. Nous avons voulu comparer les résultats que donnaient ces différents schémas. Dans une partie de notre étude, nous avons donc remplacé la base azotée de notre modèle nominal par les bases azotées des mécanismes suivants :

- *GRIMECH*. Ce mécanisme est basé sur GRI-Mech 3.0 (Smith et al., 1999), proposé par Gas Research Institute⁸ aux Etats-Unis. Ce mécanisme a été ensuite amélioré par Glaude et al. (2005) et par l'ajout de plusieurs réactions des composés NO_x (Anderlohr et al., 2009). Il contient 162 réactions réversibles impliquant 26 composés azotés : CH₃ONO₂, NO₃, HONO₂, CH₃ONO, CH₃NO₂, HNO₂, CH₃NO, NO₂, HONO, HCN₂, HCNO, N₂O, NCO, HNO, HOCN, NNH, H₂CN, N(⁴S), CN, HNCO, NO, NH, NH₂, HCN, NH₃ et N₂. GRI-Mech 3.0 est un mécanisme optimisé conçu pour modéliser la combustion du gaz naturel, incluant la chimie de formation de NO et celle de recombustion. Ce mécanisme a été optimisé pour le méthane et le gaz naturel en tant que combustible dans la gamme de température 1000-2500 K et pour des pressions allant de 10 Torr⁹ à 10 atm, et pour des rapports d'équivalence allant de 0.1 à 5 pour des systèmes prémélangés. GRI-Mech 3.0 inclut toutes les étapes considérées comme importantes pour décrire l'ignition du gaz naturel et la propagation de la flamme (y compris la formation et la réduction de NO) en utilisant des paramètres pour les taux de réactions qui reflètent la compréhension actuelle de la théorie des taux de réactions élémentaires. Quelques aspects de la chimie de la combustion du gaz naturel ne sont pas décrits dans GRI-Mech 3.0, comme la formation des suies et la chimie impliquée dans la Réduction Sélective Non-Catalytique¹⁰ de NO. Cette dernière peut être importante dans la recombustion de gaz naturel à basses températures. Bien que GRI-Mech 3.0 inclut des réactions pertinentes pour la combustion du gaz naturel (i.e. éthane, propane, méthanol, éthylène et acétylène), le Gas Research Institute recommande de ne pas utiliser ce mécanisme pour simuler ces carburants purs puisque l'optimisation n'a pas été faite dans cette optique.

En faisant une comparaison systématique des taux de réactions avec les taux de collision maximum, nous avons trouvé des erreurs dans le mécanisme initial *GRIMECH*. Ces erreurs ont été propagées par le *NIST Chemical Kinetics Database* (Manion et al., 2008)¹¹ mais sont maintenant corrigées.

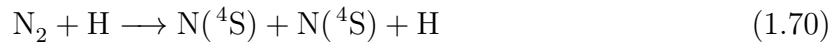
8. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

9. 1 Torr = 133,322 Pa

10. La RSNC est une technique efficace pour la réduction des émissions des NO_x par l'injection d'un agent réducteur tel que l'ammoniac (NH₃), l'urée ((NH₂)₂CO) ou l'acide cyanurique (HOCN)₃.

11. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>

La première réaction fautive était :



Le NIST donnait pour cette réaction le taux $k_f(T)=1.26 \times 10^{-9} T^{-0.20} e^{-27254/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (avec T en Kelvin), alors que cette expression correspond en fait à la réaction 1.71, la dissociation thermique de NH par collision avec l'azote atomique. Ce taux de réaction est tiré de Caridade et al. (2005).



L'expression précédente surestime de plusieurs ordres de grandeur la constante de réaction de la réaction 1.70. L'énergie de liaison de l'azote moléculaire et les mesures de la dissociation thermique de N_2 par collisions avec différents corps impliquent que l'énergie d'activation de cette réaction doit être autour de 100 000 K.

Finalement, nous avons adopté une forme plus générale pour la dissociation de N_2 :



avec la constante de réaction $k_f(T)=1.661 \times 10^4 T^{-3.30} e^{-11310/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, provenant de Thielen and Roth (1986).

La deuxième réaction pour laquelle il y avait une erreur est :



pour laquelle la constante de réaction donnée par le NIST ($k_f(T)=7.34 \times 10^{-20} T^{2.64} e^{-2034/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) était en fait celle de la réaction inverse (1.74), qu'a calculé Mebel et al. (1998). Dans notre modèle, nous utilisons en fait la réaction :



avec la constante de réaction $k_f(T)=1.00 \times 10^{-12} e^{-1000/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, provenant de Tsang and Herron (1991).

- *GDF-Kin*. Ce mécanisme est utilisé pour la modélisation de la combustion du gaz naturel (Turbiez et al., 1998; De Ferrieres et al., 2008). Il inclut 180 réactions réversibles impliquant 22 espèces azotées : NO_2 , HONO , HCNO , N_2O , NCO , HNO , HOCN , NNH , H_2CN , $\text{N}({}^4\text{S})$, CN , HNCO , NO , NH , NH_2 , HCN , NH_3 , N_2 , N_2H_2 , H_2NO , NCN , et C_2N_2 . De nombreuses données expérimentales sur la combustion du gaz naturel ont été acquises en partenariat avec Gaz de France, dans le but de développer et d'optimiser un mécanisme cinétique appelé GDF-Kin. GDF-Kin 3.0, incluant la chimie des NO_x (El Bakali et al., 2006), a été validé en utilisant les profils d'abondance de CH et NO mesurés dans des flammes laminaires prémélangées, représentatives de la combustion du gaz naturel. Dans

la dernière mise à jour, GDF-Kin 5.0, cinq réactions impliquant NCN ont été modifiées pour mieux reproduire la cinétique de NCN.

- *DEAN*. Ce mécanisme est tiré de Dean and Bozzelli (2000). Ce mécanisme inclut 370 réactions réversibles impliquant un nouvel hydrocarbure (HCOH) et 49 espèces azotées : HNO_2 , CH_3NO , NO_2 , HONO , HCNN , HCNO , N_2O , NCO , HNO , HOCN , NNH , H_2CN , $\text{N}(^4\text{S})$, CN , HNCO , NO , NH , NH_2 , HCN , NH_3 , N_2 , N_2H_4 , N_2H_3 , N_2H_2 , H_2NN , HNOH , HON , HNOO , HNNO , NH_2O , NH_2NO , NH_2OH , HNNNH_2 , H_2NNHO , HONHO , HNNHO , HCNH , CH_2NN , HNC , CH_2NO , NCHOH , NCN , NCCN , CH_3NH_2 , CH_3NH , CH_2NH_2 , H_2CNH , CH_2NNH_2 et CH_3NNH . Le travail de Dean and Bozzelli (2000) a eu pour but d'examiner les réactions impliquant des espèces azotées et susceptibles d'être importantes à haute température dans les systèmes à phase gazeuse afin de fournir les meilleurs taux de réactions possibles pour la modélisation de la chimie de combustion. Ce mécanisme a été développé sur la base d'une analyse des réactions individuelles et non dans le but de reproduire des expériences précises. Les constantes de vitesse listées sont basées sur une analyse des données de réaction élémentaire et/ou sur des principes de cinétique thermochimique. Il est clairement écrit dans ce livre que : *"Although we show in the chapter that this mechanism provides a reasonable description of some aspects of high-temperature nitrogen chemistry, we have not attempted a comprehensive comparison"*. Donc, selon nous, nous devons considérer ce mécanisme comme une liste de réactions possibles, et non comme un mécanisme cinétique validé.

1.8 Limites quant à l'utilisation des réseaux de combustion

Certains mécanismes ne sont parfois qu'un assemblage de vitesses de réactions qui ont été ajustées mathématiquement. C'est le cas par exemple de GRI-Mech 3.0 (Smith et al., 1999) (duquel nous tirons notre base *GRIMECH*) qui est un mécanisme optimisé pour modéliser la combustion du gaz naturel. Les constantes de vitesse de certaines réactions ont été modifiées (parfois au-delà des barres d'erreurs associées aux mesures originales) pour pouvoir reproduire les expériences. L'optimisation fait de ce mécanisme un modèle très précis dans son domaine d'optimisation, mais son utilisation en dehors de celui-ci est très risquée (Battin-Leclerc et al., 2011). Les mécanismes optimisés sont donc à utiliser de façon très prudente, car les résultats obtenus ne sont absolument plus fiables en dehors de leur domaine de validité.

Le modèle nominal que nous utilisons n'a pas été optimisé de cette manière. Ce mécanisme a été construit à partir de processus individuels que l'on retrouve dans la littérature. Ainsi, le fait d'utiliser ce mécanisme hors de son domaine de validation n'est pas problématique. On peut notamment l'utiliser pour étudier les atmosphères des planètes géantes gazeuses (dont les composés majoritaires sont l'hydrogène et l'hélium), alors que dans les mélanges de combustion, l'oxygène est le composé dominant. Son utilisation en dehors des conditions de pressions et températures pour lequel il a été validé n'est également pas problématique. La précision des résultats n'est plus contrôlée mais la méthode reste cohérente tant que l'on reste dans le domaine de température pour lesquels les paramètres cinétiques (A , n , E_a) ont été établis.

1.9 Photodissociations

Les mécanismes utilisés en combustion ne prennent pas en compte les photodissociations. Or pour modéliser une atmosphère planétaire, nous ne pouvons pas négliger le flux UV de l'étoile. Nous avons donc ajouté aux réactions thermochimiques, des réactions de photodissociations. Les 34 photodissociations de notre réseau nominal, avec les rapports de branchements, les sections efficaces, ainsi que leur références, sont présentées dans les Annexes A et B. Les autres sous-réseaux azotés ne comportent pas toutes les espèces photodissociées, donc le nombre de photodissociations varie en fonction du sous-réseau.

1.10 Excitation de l'oxygène et de l'azote

Les bases présentées ci-dessus sont utilisées dans des modèles dédiés à la combustion et dans lesquels il n'y a pas de molécules excitées, comme $O(^1D)$ et $N(^2D)$. Or les photodissociations qui sont incluses dans notre modèle produisent ces formes excitées de l'oxygène et de l'azote. Nous avons donc ajouté aux mécanismes C/H/O/N, 19 réactions décrivant la cinétique de $O(^1D)$ et $N(^2D)$, en incluant les désexcitations radiatives et collisionnelles. Ces réactions sont tirées (ou ont été estimées) de Okabe (1978), Herron (1999), Umemoto et al. (1998), Balucani et al. (2000a), Sato et al. (1999), Balucani et al. (2000b) et Sander et al. (2011).

1.11 Disponibilité du schéma chimique

Finalement, nous avons construit deux réseaux chimiques : la base C_0-C_2-N et la base C_0-C_6-N .

La base C_0-C_2-N contient 105 composés (dont l'hélium, inclus en tant que troisième corps), 957 réactions réversibles et 6 réactions non réversibles, soit un total de 1920 réactions. Nous avons mis notre schéma chimique C_0-C_2-N à disposition de la communauté scientifique. Il peut être téléchargé depuis la base de données KIDA¹² (Wakelam et al., 2012). Nous ne prétendons pas que ce réseau est une version définitive. Il évoluera au fur et à mesure que des résultats expérimentaux et des données thermodynamiques seront disponibles. Par exemple, la chimie des espèces azotées n'a été implémentée que récemment dans les mécanismes de combustion et est destinée à évoluer. Bien évidemment, certains éléments comme le soufre doivent aussi être ajoutés à notre réseau. Puisque notre réseau n'a pas été optimisé, l'ajout de nouvelles espèces et de réactions ne pose aucun problème. Toutes ces mises à jour seront notifiées et disponibles sur KIDA.

La base C_0-C_6-N contient 240 composés, 1991 réactions réversibles et 20 réactions irréversibles, soit un total de 4002 réactions.

Les photodissociations de ces modèles ne sont pas téléchargeables sur KIDA, mais la liste a été publiée dans Venot et al. (2012).

12. [http : // kida.obs.u-bordeaux1.fr/](http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/)

1.12 Modèles cinétiques 0D

Nous présentons dans ce paragraphe une étude qui a été faite en 0D. Le but de cette étude est d'étudier l'évolution temporelle de l'abondance des composés pour des conditions de pressions et de températures données. Nous pouvons ainsi vérifier que les composés du système étudié atteignent tous, grâce au calcul cinétique, les abondances prédites par les calculs d'équilibre thermochimique. Avant cela, la première étape a été de valider notre code 0D, ainsi que notre schéma chimique. En effet, un important travail de conversion de nomenclature et d'unités a été nécessaire pour adapter le schéma à notre formalisme. Pour valider notre réseau et notre code, nous avons comparé nos résultats avec ceux d'un autre programme, SENKIN, qui utilise les fichiers initiaux, auxquels nous n'avons pas touchés.

1.12.1 Le programme SENKIN

Ce programme a été écrit par Roda Bounaceur. C'est un modèle cinétique dépendant du temps qui calcule l'évolution de la composition d'un système à une pression et une température données, en partant d'une composition initiale quelconque. Il est utilisé par des industriels pour étudier des systèmes en pyrolyse et en combustion. Nous avons pu comparer les résultats donnés par ce programme à ceux donnés par notre code 0D (présenté au paragraphe 1.12.2).

Le programme SENKIN est dérivé d'un programme plus général appelé CHEMKIN (Kee et al., 1996). Chaque réaction présente dans le modèle est exprimée à l'aide d'une constante cinétique écrite sous la forme d'Arrhenius modifiée (équation 1.43).

1.12.2 Le code 0D

Le code 0D, écrit en Fortran 90, est un modèle cinétique qui permet d'étudier la thermochimie à une pression et une température données. Ces quantités restent constantes au cours du calcul. Les équations ainsi que la méthode numérique de résolution sont les mêmes que dans le modèle 1D qui sera utilisé ultérieurement et qui sont présentés au Chapitre 2. Le transport vertical des molécules, la diffusion moléculaire et les photodissociations ne sont pas inclus.

1.12.3 Validation du schéma chimique et du code 0D

En partant de conditions initiales arbitraires (les abondances élémentaires solaires données par Grevesse and Sauval (1998) réparties entre H_2 , CH_4 , O_2 , N_2 et He, comme cela est présenté dans la table 1.1), nous avons déterminé l'état stationnaire à différentes conditions de pression-température d'un système composé des 105 espèces de notre schéma nominal C_0 - C_2 -N. Nous avons fait ce travail avec deux outils indépendants : le programme SENKIN et notre code 0D. Nous avons comparé les résultats obtenus. Nous voyons sur la figure 1.8 que les évolutions cinétiques sont les mêmes (aux erreurs numériques près). Ce résultat nous permet donc de valider notre code 0D et notre schéma chimique : la conversion de nomenclature et d'unités a été faite sans erreur, et notre code 0D donne des résultats corrects.

Sur cette même figure, nous avons également comparé ces évolutions temporelles à l'équi-

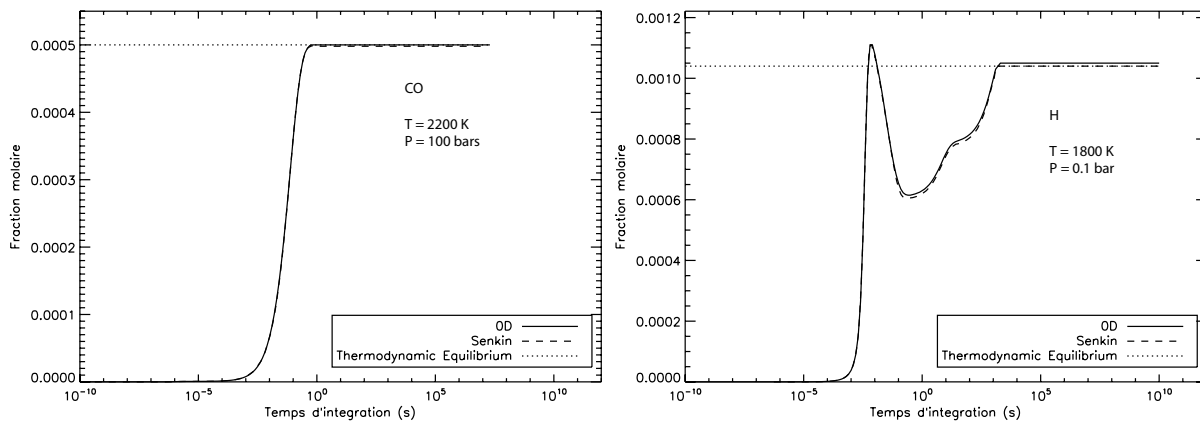


FIGURE 1.8 – Comparaison entre l'équilibre thermodynamique (trait pointillé) et l'évolution cinétique de CO et H calculée avec le code OD (trait plein) et le code cinétique SENKIN (tirets) en fonction du temps d'intégration pour différentes conditions de pression et température. Comme conditions initiales, nous avons pris les abondances élémentaires solaires (Grevesse and Sauval, 1998) réparties entre H₂, CH₄, O₂, N₂ et He.

libre thermodynamique calculé par le code TECA (paragraphe 1.1.3). Nous voyons qu'à partir de conditions initiales quelconques, différentes de l'équilibre thermodynamique, les composés évoluent vers l'abondance prédite par la thermodynamique.

1.12.4 Modèle nominal vs. modèle inversé thermodynamiquement

Le fait d'atteindre l'équilibre thermodynamique grâce à la cinétique ne garantit pas d'avoir une évolution cinétique réaliste. En effet, en prenant un nombre de réactions suffisamment grand par rapport au nombre d'espèces (en pratique il s'agit d'avoir au moins autant de réactions indépendantes qu'il y a d'espèces), un schéma chimique dont les réactions ont toutes été inversées en accord avec les constantes d'équilibre évoluera toujours vers l'équilibre quelles que soient les valeurs affectées aux vitesses des réactions directes. Il faut bien sûr que les coefficients NASA ayant servi à inverser les réactions soient les mêmes que ceux ayant servi à calculer l'équilibre thermodynamique. Les abondances qu'auront les espèces avant d'atteindre l'état stationnaire ne seront pas forcément conformes à la réalité.

Ce qui est important lorsqu'on utilise un schéma chimique dans un modèle dépendant du temps est que ce schéma ait été validé par des comparaisons à des expériences. C'est le cas de notre schéma nominal. Pour certaines réactions, on utilise des données expérimentales pour le sens direct mais aussi pour le sens indirect (voir paragraphe 1.5.2), car cela permet de mieux reproduire l'évolution cinétique de certaines espèces.

Nous avons voulu savoir à quel point le fait d'utiliser ces données expérimentales pour certaines réactions inverses et non l'inversion en accord avec les données thermodynamiques influençait les résultats obtenus par notre code OD.

Nous avons donc créé un nouveau schéma réactionnel, contenant des réactions qui sont **toutes** inversées grâce à la constante de réaction K_{eq} . Sur la figure 1.9, nous avons comparé les évolutions cinétiques que donnent ces deux schémas pour plusieurs composés et différentes conditions de température et pression. Nous voyons qu'elles sont différentes en ce qui concerne l'abondance à un temps d'intégration donné et aussi au niveau du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. En ce qui concerne l'état stationnaire, quand toutes

les réactions sont inversées avec leur constante d'équilibre (trait plein), l'évolution cinétique rejoint la valeur prédite par l'équilibre, à quelques erreurs numériques près. Dans notre modèle nominal (tirets), le rapport des constantes de vitesse n'est pas strictement égal à la constante d'équilibre (voir figure 1.7), donc on s'attend à trouver un écart entre l'état stationnaire et l'équilibre thermochimique prédit (trait pointillé). Cet écart peut être observé sur la figure 1.9 et les valeurs sont données dans le tableau 1.2 pour les 12 espèces les plus abondantes. Cet écart reste très petit : moins de 1% dans la plupart des cas, et toujours en dessous de 5%. Pour les espèces moins abondantes que celles présentées (mais pour des abondances relatives $> 1 \times 10^{-15}$), cet écart augmente un petit peu, mais reste en dessous de 10%.

On voit donc que l'état stationnaire atteint par le code est le même avec les deux modèles. Cependant le fait que l'évolution cinétique soit différente est importante pour une modélisation 1D dans laquelle des processus hors équilibre interviennent, comme le transport vertical. Ce dernier engendre des phénomènes de trempe (ou *quenching*, défini dans le chapitre 3). Si le temps caractéristique de transport est plus rapide que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique, une espèce pourra être trempée à une abondance qui n'est pas celle de l'équilibre thermodynamique. On comprend donc qu'en fonction du modèle utilisé, les résultats obtenus pourront être différents. Comme on le voit sur la figure 1.7, la différence entre les deux schémas ne concerne que trois réactions, et est très faible. Les résultats obtenus à l'état stationnaire lorsqu'on utilise les deux schémas sont très proches. En revanche, les résultats obtenus avec d'autres réseaux disponibles (comme par exemple ceux obtenus avec les réseaux azotés que nous présentons dans le Chapitre 3) ou bien les réseaux utilisés dans d'autres modèles photochimiques (par exemple Liang et al., 2003, 2004; Moses et al., 2011) sont bien plus importants. On comprend alors que ces réseaux ne diffèrent pas seulement à cause de quelques constantes de vitesse, mais par des différences intrinsèques (réactions, espèces présentes ou absentes, ...).

Pour toutes nos modélisations, nous avons décidé d'utiliser le modèle nominal (contenant des données expérimentales pour le sens direct et indirect de quelques réactions), car c'est celui qui reproduit le mieux les expériences de validation auxquelles il a été soumis.

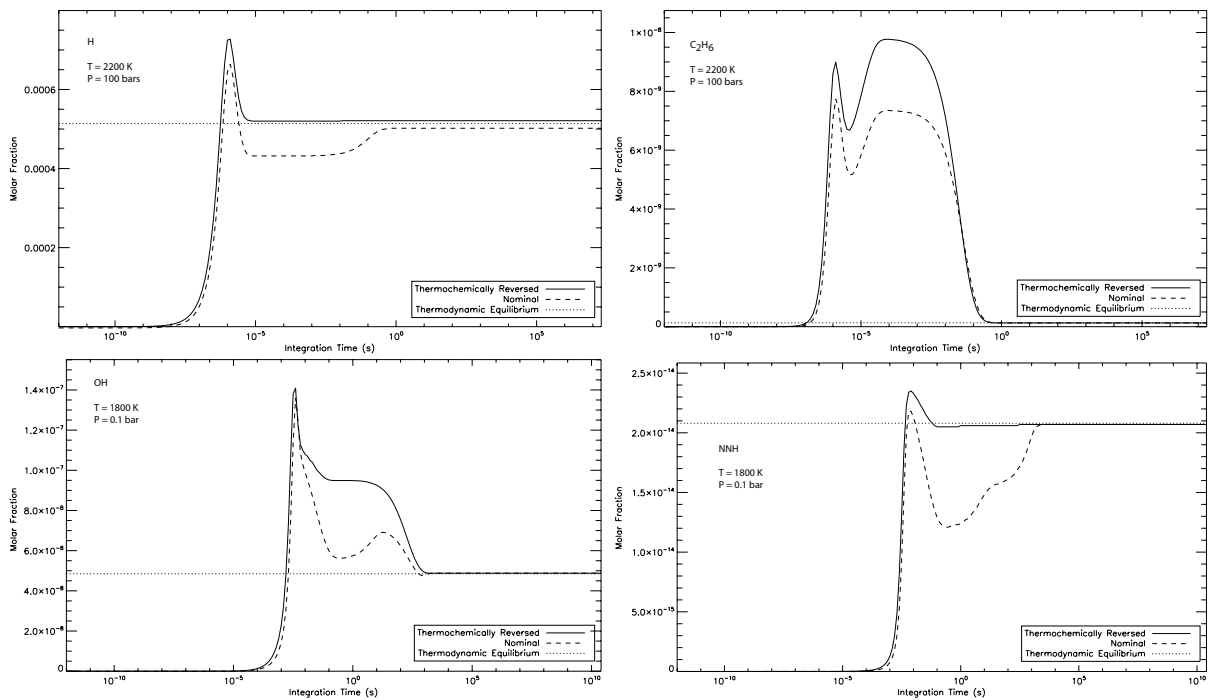


FIGURE 1.9 – Comparaison entre l'équilibre thermodynamique (trait pointillé) et l'évolution des molécules calculée avec le code 0D, avec deux schémas différents : le modèle inversé intégralement selon le principe de réversibilité thermochimique (trait plein) et le modèle nominal (tirets) en fonction du temps d'intégration à différents points de pression-température. Comme conditions initiales, nous avons pris les abondances élémentaires solaires (Grevesse and Sauval, 1998) réparties entre H_2 , CH_4 , O_2 , N_2 et He.

<i>a</i> : 2200 K - 100 bar				<i>b</i> : 1800 K - 0.1 bar				<i>c</i> : 1400 K - 0.1×10^{-3} bar			
<i>Composé</i>	<i>Equilibre</i>	<i>thermo</i>	<i>Ecart relatif</i>	<i>Composé</i>	<i>Equilibre</i>	<i>thermo</i>	<i>Ecart relatif</i>	<i>Composé</i>	<i>Equilibre</i>	<i>thermo</i>	<i>Ecart relatif</i>
	(fraction molaire)		(%)		(fraction molaire)		(%)		(fraction molaire)		(%)
H ₂	8.53×10^{-01}		0.00	H ₂	8.52×10^{-01}		0.12	H ₂	8.53×10^{-01}		0.12
He	1.45×10^{-01}		0.00	He	1.45×10^{-01}		0.00	He	1.45×10^{-01}		0.00
H ₂ O	6.55×10^{-04}		0.00	H	1.04×10^{-03}		0.96	H ₂ O	5.89×10^{-04}		0.00
H	5.17×10^{-04}		2.32	H ₂ O	5.89×10^{-04}		0.00	CO	5.65×10^{-04}		0.18
CO	4.99×10^{-04}		0.20	CO	5.65×10^{-04}		0.18	H	4.47×10^{-04}		0.67
N ₂	6.56×10^{-05}		0.30	N ₂	7.10×10^{-05}		0.14	N ₂	7.10×10^{-05}		0.14
CH ₄	6.40×10^{-05}		0.31	CO ₂	1.03×10^{-07}		0.00	CO ₂	1.81×10^{-07}		0.00
NH ₃	9.87×10^{-06}		2.74	OH	4.85×10^{-08}		0.62	OH	6.30×10^{-09}		0.63
CH ₃	9.46×10^{-07}		4.02	NH ₃	2.00×10^{-08}		1.00	NH ₃	5.81×10^{-11}		1.20
HCN	8.42×10^{-7}		3.21	CH ₄	1.25×10^{-09}		2.40	O(³ P)	2.90×10^{-12}		1.03
CO ₂	7.34×10^{-8}		0.00	HCN	1.12×10^{-09}		0.89	HCN	1.18×10^{-12}		0.85
OH	5.66×10^{-8}		2.47	NH ₂	6.51×10^{-11}		0.61	NO	5.05×10^{-13}		0.59

TABLE 1.2 – Ecart relatif entre les résultats du modèle 0D (avec le modèle nominal) et l'équilibre thermodynamique pour différentes conditions de pression et température

Chapitre 2

Modèle 1D d'atmosphère

Pour étudier les atmosphères des exoplanètes, nous utilisons un modèle photochimique. Dans ce modèle, l'atmosphère est représentée comme une colonne à une dimension. Nous présentons dans ce chapitre les processus physiques qui interviennent dans la modélisation, en particulier le transfert de rayonnement et les phénomènes de transport diffusif. Nous montrerons comment les équations correspondant à ces phénomènes physiques sont écrites en discrétisant le temps et l'espace pour la résolution numérique et expliquerons comment fonctionne le solveur qui permet de les résoudre.¹

2.1 Structure physique de l'atmosphère

La structure verticale d'une atmosphère est caractérisée par son profil $T(P)$. Pour les planètes ou les satellites du Système Solaire, des observations ou des mesures effectuées par des sondes permettent de contraindre ce profil. Pour les exoplanètes, seules les observations effectuées lors des transits permettent d'avoir des indications sur la structure thermique de ces planètes.

Dans notre code, nous exprimons la pression P et la température T en fonction de l'altitude z . Contrairement aux planètes telluriques, on définit pour les Jupiters Chauds une origine arbitraire pour l'altitude, étant donné que les planètes géantes n'ont pas de sol. Par convention, on définit l'altitude $z = 0$ km au niveau de pression $P = 1$ bar. La distribution en altitude de la pression, la température et la densité est gouvernée par trois relations.

Loi des gaz parfaits

L'atmosphère d'une planète est assimilée idéalement à un gaz parfait à la température $T(z)$. La pression atmosphérique est donnée par l'équation des gaz parfaits :

$$P(z) = n(z)k_B T(z) \quad (2.1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann exprimée en J.K^{-1} , la pression $P(z)$ est exprimée en Pa, la température $T(z)$ en K et la concentration $n(z)$ est exprimée en m^{-3} . Une atmosphère est composée d'espèces gazeuses de concentration individuelle $n_i(z)$. La concentration totale est alors $n(z) = \sum_i n_i(z)$.

1. Une partie du texte de ce chapitre est inspiré des thèses de M. Dobrijevic, F. Selsis et E. Hébrard

Loi hydrostatique

Le gradient de pression $P(z)$ est aussi défini par l'équation d'Euler qui caractérise l'écoulement d'un fluide à l'altitude z :

$$\frac{\partial \vec{v}(z)}{\partial t} + (\vec{v}(z) \nabla) \vec{v}(z) = -\nabla P(z) + \rho(z) \vec{g}(z) \quad (2.2)$$

où $\vec{v}(z)$ est la vitesse d'un volume élémentaire de fluide, $P(z)$ la pression, $\rho(z)$ la masse volumique du fluide et $\vec{g}(z)$ l'accélération de la pesanteur. En se plaçant dans l'hypothèse de l'équilibre hydrostatique, tout volume élémentaire du fluide est immobile. On a alors :

$$\vec{v}(z) = \vec{0} \quad (2.3)$$

La partie droite de l'équation 2.2 est donc nulle et on peut écrire :

$$\nabla P(z) = \rho(z) \vec{g}(z) \quad (2.4)$$

On définit l'axe vertical z orienté vers le haut, c'est-à-dire vers les pressions décroissantes. L'équation 2.4 s'écrit alors

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho(z)g(z) \quad (2.5)$$

La gravité à l'altitude z , $g(z)$ est définie par :

$$g(z) = g_0 \frac{R_0^2}{(R_0 + z)^2} \quad (2.6)$$

où g_0 est la gravité à l'altitude $z = 0$ km.

Loi barométrique

Cette loi s'obtient en faisant le rapport des équations 2.1 et 2.5 :

$$\frac{dP(z)}{P(z)} = -\frac{\rho(z)g(z)}{n(z)k_B T(z)} dz \quad (2.7)$$

On peut alors introduire la masse moléculaire de l'atmosphère, $M(z) = \rho(z)/n(z)$, qui s'exprime en kg, ainsi que la hauteur d'échelle de l'atmosphère, qui s'exprime en km :

$$H_a(z) = \frac{k_B T(z)}{M(z)g(z)} \quad (2.8)$$

On obtient alors la relation :

$$\frac{dP(z)}{P(z)} = -\frac{M(z)g(z)}{k_B T(z)} dz = -\frac{dz}{H_a(z)} \quad (2.9)$$

Finalement, en connaissant la pression à l'altitude minimale z_{min} , on peut calculer la pression à n'importe quelle altitude $P(z + \Delta z)$:

$$P(z + \Delta z) = P(z) \exp \left(- \int_z^{z+\Delta z} \frac{dz}{H_a(z)} \right) \quad (2.10)$$

où Δz est l'intervalle d'altitude choisi. Les extrémités de cet intervalle peuvent être notées z_{inf} et z_{sup} .

Si on fait l'approximation que la hauteur d'échelle $H_a(z)$ ne varie pas avec l'altitude, comme c'est le cas pour une atmosphère isotherme et homogène, à champ de pesanteur constant, on obtient :

$$P(z) = P(z_{min}) \exp\left(-\frac{z - z_{min}}{H_a}\right) \quad (2.11)$$

Cette équation signifie que la pression diminue d'un facteur e ($\simeq 2,72$) tous les H_a km. La hauteur d'échelle atmosphérique fournit une mesure de l'étendue verticale de l'atmosphère. Plus H_a est grand, plus l'atmosphère est étendue. En réalité, la hauteur d'échelle n'est pas constante avec l'altitude, mais nous la considérons constante dans une couche d'épaisseur Δz suffisamment mince (beaucoup plus petite que la hauteur d'échelle $H_a(z)$) et supposée homogène. On obtient alors la loi barométrique :

$$P(z) = P(z_{inf}) \exp\left(-\frac{z - z_{inf}}{H_a}\right) \quad z \in [z_{inf}, z_{sup}] \quad (2.12)$$

La concentration est liée à la pression par la loi des gaz parfaits (équation 2.1). En différenciant cette équation, on obtient :

$$\frac{dn(z)}{dz} = -n(z) \left(\frac{1}{H_a(z)} + \frac{1}{T(z)} \frac{dT(z)}{dz} \right) \quad (2.13)$$

Si la couche étudiée est suffisamment petite, on peut considérer que la température ne varie pas avec l'altitude et donc on obtient :

$$\frac{dn(z)}{dz} \simeq -\frac{n(z)}{H_a(z)} \quad (2.14)$$

Finalement, on obtient la même forme que la loi barométrique pour la variation de la concentration avec l'altitude :

$$n(z) = n(z_{inf}) \exp\left(-\frac{z - z_{inf}}{H_a}\right) \quad z \in [z_{inf}, z_{sup}] \quad (2.15)$$

Grâce à ces relations, en connaissant la pression et la température à une altitude donnée, le profil de pression, température et concentration peut être calculé de proche en proche. Ces équations nous permettent également de construire notre grille en altitude. En effet, à partir du profil $zPTn$ initial avec un pas en altitude de 1km, nous passons à une grille possédant moins de niveaux, avec un pas d'altitude variable (voir équation 2.23).

2.2 Transfert radiatif ultraviolet

2.2.1 Loi de Beer-Lambert

La planète reçoit la lumière de son étoile. Les rayons lumineux qui pénètrent dans l'atmosphère peuvent être absorbés ou bien diffusés. La partie de la lumière qui est absorbée par le milieu est transformée en chaleur ou énergie et peut être utilisée pour dissocier des molécules, comme nous le verrons dans la partie 2.3. Nous allons voir dans cette partie

les lois qui expriment cette atténuation du rayonnement par l'atmosphère, afin de la modéliser dans le code. Considérons un flux de photons incident $F(\lambda, \infty)$, en $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$, à la longueur d'onde λ qui pénètre dans une atmosphère. En l'absence de diffusion, l'absorption de ce faisceau à travers une couche d'atmosphère dl est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$dF(\lambda) = -k_{abs}(\lambda)F(\lambda, z)dl \quad (2.16)$$

où k_{abs} est le coefficient d'absorption, en cm^{-1} . Il est proportionnel à la concentration $n(l)$ du milieu, en cm^{-3} et est relié à la section efficace d'absorption des composés de ce milieu, $\sigma_{abs}(\lambda)$ en cm^2 , par la relation :

$$k_{abs}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda)n(l) \quad (2.17)$$

En intégrant l'équation 2.16, on obtient le flux de rayonnement après avoir traversé une longueur l de l'atmosphère :

$$F(\lambda, l) = F(\lambda, \infty)e^{-\tau_{abs}(\lambda, l)} \quad (2.18)$$

$F(\lambda, \infty)$ étant l'intensité du flux hors de l'atmosphère. $\tau_{abs}(\lambda, l)$ est la profondeur optique de l'atmosphère sur cette distance l . Elle est définie comme :

$$\tau_{abs}(\lambda, l) = \int_l^\infty \sigma_{abs}(\lambda)n(l')dl' \quad (2.19)$$

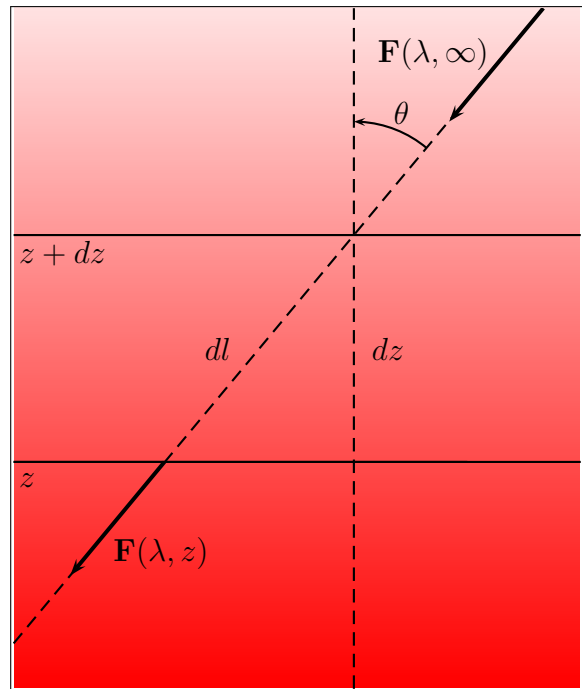


FIGURE 2.1 – Trajet du rayonnement dans une atmosphère plan-parallèle.

Pour étudier le transfert de rayonnement dans l'atmosphère des Jupiters Chauds, nous faisons l'approximation d'une atmosphère plan-parallèle. Cela revient à négliger la courbure de l'atmosphère pour la couche étudiée. L'intensité du rayonnement dépend de la position de l'étoile par rapport à la couche d'atmosphère étudiée. Le flux stellaire pénètre

dans l'atmosphère avec un angle d'incidence θ , comme l'illustre la figure 2.1. La longueur dl que parcourt ce flux entre deux couches d'épaisseur dz est donnée par la relation :

$$dl = \frac{dz}{\cos \theta} \quad (2.20)$$

La profondeur optique à l'altitude z et à la longueur d'onde λ peut alors s'exprimer par :

$$\tau_{abs}(\lambda, z, \theta) = \frac{\sigma_{abs}(\lambda)}{\cos \theta} \int_z^\infty n(z') dz' \quad (2.21)$$

et le flux de rayonnement incident à l'altitude z et à la longueur d'onde λ devient :

$$F(\lambda, z) = F(\lambda, \infty) e^{-\tau_{abs}(\lambda, z, \theta)} \quad (2.22)$$

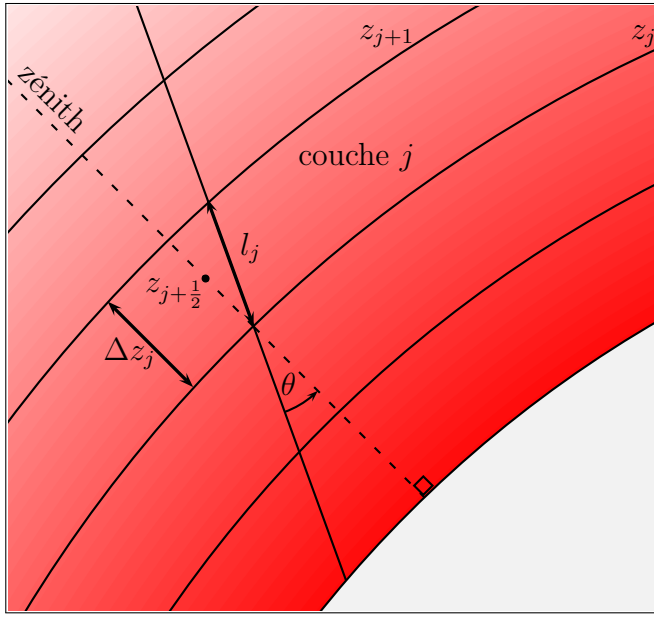


FIGURE 2.2 – Trajet optique dans une atmosphère discrétisée en couches sphériques. Un rayonnement avec un angle d'incidence θ parcourt une longueur l_j dans la couche j .

On peut également schématiser une atmosphère de façon plus réaliste, avec des couches sphériques parallèles, comme illustré sur la figure 2.2. Les relations précédentes restent de bonnes approximations dans le cas où l'épaisseur d'atmosphère étudiée est faible par rapport au rayon de la planète, ou lorsque l'angle zénithal est petit. L'approximation des couches planes parallèles est donc valable pour HD 189733b sachant que le rayon (du centre de la planète jusqu'au niveau correspondant à 1 bar de pression) est de 82287 km et que nous étudions une couche d'atmosphère de 9780 km d'épaisseur. Cette approximation est plus discutable pour HD 209458b, pour laquelle nous étudions une couche d'atmosphère de 28368 km d'épaisseur alors que le rayon est de 95728 km. Cependant, l'angle zénithal θ utilisé est assez faible ($\theta = 48^\circ$) et l'effet de la courbure peut alors être négligé. Même si nous n'avons pas eu à traiter ce cas lors de notre étude, il est important de savoir que pour des angles d'incidence supérieur à 75° , il est impératif de prendre en compte cette courbure, car sinon le facteur $1/\cos \theta$ tend vers l'infini. Pour cela, Smith III and Smith (1972) ont introduit à la place de ce facteur un facteur correctif appelé fonction de Chapman².

2. Elle représente le rapport de la quantité totale d'absorbant le long du trajet oblique à la quantité totale de cet absorbant le long d'une verticale. Pour plus de détails sur cette fonction de Chapman, voir la thèse de M. Dobrijevic (1996).

Modélisation du transfert de rayonnement

Pour pouvoir traiter numériquement le transfert de rayonnement, il faut discrétiser l'atmosphère. Celle-ci est donc représentée comme une superposition de N couches d'épaisseur Δz_j variable. L'épaisseur d'une couche est définie par :

$$\Delta z_j = \frac{H_a(z_j)}{\alpha} \quad (2.23)$$

Si le facteur α est trop petit, l'état stationnaire sera difficile à atteindre, à cause de problèmes de convergence généraux, non liés au transfert de rayonnement. On verra alors apparaître des erreurs numériques. Si α est pris trop grand, les résultats seront précis, mais le temps de calcul sera beaucoup trop grand. Dans le cadre de cette étude, nous avons pris $\alpha = 8$, qui représente un bon compromis entre temps de calcul et précisions des résultats. Ce facteur donne environ 300 couches pour la gamme de pression que nous modélisons.

La couche j est comprise entre les altitudes z_j et z_{j+1} , avec $z_{min} < z_j < z_{max}$. L'altitude à mi-hauteur est noté $z_{j+\frac{1}{2}}$. Appliquée à cette couche j , les équations 2.21 et 2.22 deviennent :

$$F(\lambda, z_j) = F(\lambda, \infty) e^{-\tau_{abs}(\lambda, z_j, \theta)} \quad (2.24)$$

avec :

$$\tau_{abs}(\lambda, z_j, \theta) = \frac{\sigma_{abs}(\lambda)}{\cos \theta} n(z_j) \Delta z_j \quad (2.25)$$

Calcul de la profondeur optique d'absorption totale

Lorsqu'il pénètre dans l'atmosphère, le flux solaire est absorbé par plusieurs composés. La profondeur optique totale est donc la somme des profondeurs optiques de chaque absorbant. La profondeur optique totale à l'altitude z est donnée par :

$$\tau_{abs}(\lambda, z, \theta) = \sum_i^{N_a} \tau_{abs}^i(\lambda, z, \theta) = \sum_i^{N_a} \frac{\sigma_{abs}^i(\lambda)}{\cos \theta} \int_z^\infty y_i(z') n(z') dz' \quad (2.26)$$

où N_a est le nombre de composés absorbant et $\sigma_{abs}^i(\lambda)$ la section efficace d'absorption du composé i à la longueur d'onde λ . $y_i(z')$ et $n(z')$ sont respectivement la fraction molaire du composé i et la concentration totale de l'atmosphère à l'altitude z' .

Bien que notée $\sigma_{abs}^i(\lambda)$, la section efficace dépend aussi de la pression et de la température. En pratique, la dépendance en pression n'est pas connue car les expériences en laboratoire sont généralement faites à pression constante. La dépendance de la section efficace à haute température non plus, car la plupart des expériences réalisées jusqu'à maintenant ont été faites à température ambiante ou à basse température. On sait cependant que la section efficace d'absorption UV doit augmenter avec la température aux grandes longueurs d'onde. Malheureusement, alors que les températures qui règnent dans l'atmosphère d'un Jupiter Chaud sont comprises entre 1000 et 2000 K, aucune donnée à ces températures ne sont disponibles. Les données utilisées dans le modèle pour étudier l'atmosphère des Jupiters Chauds sous-estiment donc l'absorption de certains composés puisque nous utilisons des données à température ambiante (370 K dans le meilleur des cas). Pour résoudre ce problème, nous avons entrepris de mesurer la section efficace d'absorption de certains

composés à haute température. Ces mesures sont développées dans le Chapitre 4 et les sections efficaces utilisées dans le modèle sont présentées en Annexe B.

2.2.2 Diffusion Rayleigh

Dans les couches denses de l'atmosphère, le rayonnement stellaire subit des phénomènes de diffusion multiple par les molécules gazeuses, qui contribuent à son atténuation. On appelle diffusion de la lumière le processus par lequel tout ou partie du rayonnement électromagnétique est dévié, sans absorption, ni émission, lors de sa traversée du milieu. Lorsque la longueur d'onde de faisceau incident est très grand devant la taille du centre diffuseur, ce processus est appelé *diffusion Rayleigh*. Lorsque la taille du centre diffuseur n'est pas négligeable devant la longueur d'onde, on parle de *diffusion de Mie*. Dans le cas de notre modèle, les molécules, dont la taille est de l'ordre du nanomètre, diffusent le rayonnement UV, dont la longueur d'onde est de plusieurs centaines de nanomètre. On est donc dans le cas de la diffusion Rayleigh. La diffusion de Mie intervient lors de la présence d'aérosols dans l'atmosphère. N'ayant aucune information sur la distribution d'éventuelles couches d'aérosols dans les Jupiters Chauds, ce processus ne sera pas pris en compte dans la suite de notre étude. Rayleigh (1871) a établi la formule de section efficace moyenne de diffusion Rayleigh, qui a ensuite été étendue aux molécules gazeuses non isotropes par Cabannes and Rocard (1929) :

$$\sigma_{diff}(\lambda) = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \alpha_p^2 \frac{6 + 3\delta}{6 - 7\delta} \quad (2.27)$$

où λ est la longueur d'onde, α_p la polarisabilité du composé et δ le facteur de dépolarisation. Le dernier terme de l'expression permet de tenir compte de l'anisotropie des molécules ($\delta = 0$ pour les molécules isotropes). La polarisabilité α_p est définie par :

$$\alpha_p = \frac{n_r^2 - 1}{4\pi n} \quad (2.28)$$

où n_r est l'indice de réfraction du gaz et n sa concentration.

Les molécules responsables de la diffusion Rayleigh dans l'atmosphère des Jupiters Chauds sont H_2 et He. Les facteurs de dépolarisation et les indices de réfraction sont tirés de Penndorf (1957); Allen (2000) et sont donnés dans la Table 2.1. Ils correspondent aux conditions normales de pression et température. n est alors le nombre de Loschmidt et vaut 2.687×10^{19} molécules.cm⁻³.

Composé	Facteur de dépolarisation δ	Indice de réfraction n_r
H_2	0,02	1,0001384
He	0	1,000035

TABLE 2.1 – Facteur de dépolarisation et indice de réfraction de H_2 et He dans les conditions normales de pression et température

Les sections efficaces de diffusion Rayleigh peuvent alors être exprimées en fonction de la longueur d'onde uniquement :

$$\sigma_{diff}^{H_2} = \frac{9,075 \times 10^{-17}}{\lambda^4} \quad \text{et} \quad \sigma_{diff}^{He} = \frac{5,612 \times 10^{-18}}{\lambda^4}$$

où λ est en nm et σ_{diff}^i est en cm^2 .

Fonction de phase

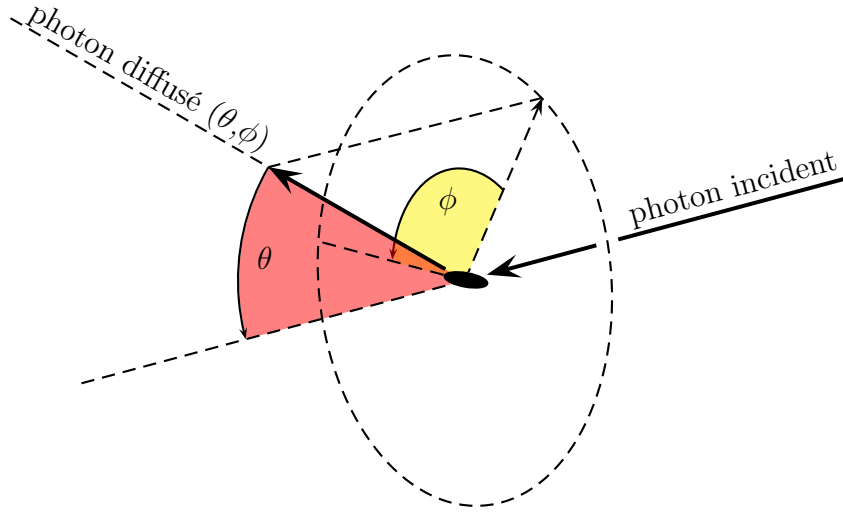


FIGURE 2.3 – Angle de diffusion. θ est l'angle que fait la direction de diffusion avec la direction d'incidence. Dans le cas où le centre diffuseur ne possède pas de symétrie sphérique, il faut définir un angle ϕ dans le plan orthogonal à la direction d'incidence.

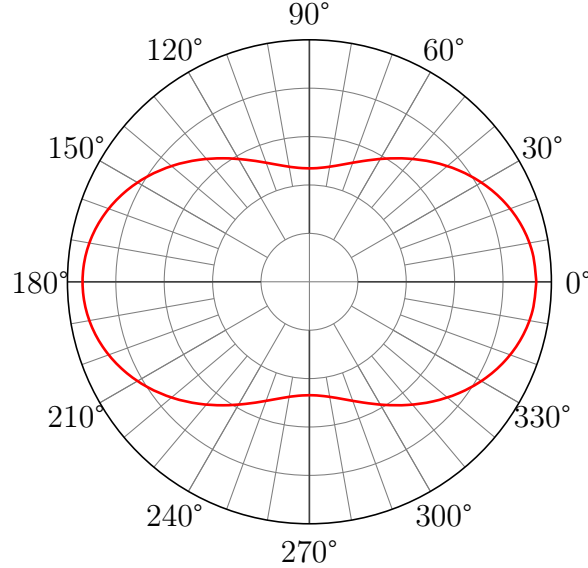


FIGURE 2.4 – Fonction de phase associée à la diffusion Rayleigh en fonction de l'angle θ exprimé en degrés. Un angle de 180° correspond à une rétro-diffusion.

Suivant les notations de la figure 2.3, la probabilité qu'un photon incident soit diffusé dans un angle solide $d\omega = \sin\theta d\theta d\phi$ est donnée par $P(\theta, \phi)d\omega$. $P(\theta, \phi)$ est la *fonction de phase*. En tant que probabilité, cette quantité est positive et satisfait la condition de normalisation suivante :

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} P(\theta, \phi) d\Omega = 1 \quad (2.29)$$

Pour une diffusion isotrope, $P(\theta, \phi) = 1$. La fonction de phase ne dépend que de θ et est donnée par :

$$P(\theta, \phi) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta) \quad (2.30)$$

Calcul de la profondeur optique de diffusion

La diffusion Rayleigh créant une atténuation du flux incident, il apparait aussi une profondeur optique de diffusion $\tau_{diff}(\lambda, z, \theta)$ égale à :

$$\tau_{diff}(\lambda, z, \theta) = \sum_i^{N_d} \int_z^\infty \int_\Omega \sigma_{diff}^i(\lambda) y_i(z) n(z) \frac{P(\theta, \phi) d\Omega dz}{\cos \theta} \quad (2.31)$$

où N_d est le nombre de composés qui diffusent le rayonnement incident et $\sigma_{diff}^i(\lambda)$ la section efficace de diffusion Rayleigh du composé i à la longueur d'onde λ . $P(\theta, \phi)$ est la fonction de phase.

A une altitude z_j , le flux incident est donc atténué par la diffusion Rayleigh de cette manière :

$$F(\lambda, z_j) = F(\lambda, \infty) e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_j, \theta)} \quad (2.32)$$

La profondeur optique totale, appelée alors *extinction*, est donnée par :

$$\tau_{ext}(\lambda, z, \theta) = \tau_{abs}(\lambda, z, \theta) + \tau_{diff}(\lambda, z, \theta) \quad (2.33)$$

Modélisation de la diffusion

Pour modéliser les effets de la diffusion Rayleigh sur le transfert de rayonnement dans l'atmosphère, nous utilisons l'approximation de Isaksen et al. (1977), selon laquelle la moitié des photons est diffusée vers l'avant avec un angle $\theta = 0^\circ$, et l'autre moitié est rétro-diffusée avec un angle $\theta = 180^\circ$. La diffusion Rayleigh peut alors se modéliser simplement. Nous allons tout d'abord voir le cas d'une atmosphère purement diffusante, c'est-à-dire sans absorption.

Atmosphère purement diffusante

On répartit donc le flux au niveau z_j en un flux montant $F^\uparrow(\lambda, z_j)$ et un flux descendant $F^\downarrow(\lambda, z_j)$, comme l'illustre la figure 2.5. Le flux total à l'altitude z_j est donc :

$$F_{tot}(\lambda, z_j) = F^\uparrow(\lambda, z_j) + F^\downarrow(\lambda, z_j) \quad (2.34)$$

Le calcul de ces deux flux se fait par itérations successives. Les flux notés $F_i^\uparrow(\lambda, z_j)$ et $F_i^\downarrow(\lambda, z_j)$ définissent les flux obtenus à la i -ème itération.

Calcul des flux à l'ordre 0

Flux descendant F_0^\downarrow :

Le flux tout en haut de l'atmosphère est égal au flux stellaire incident :

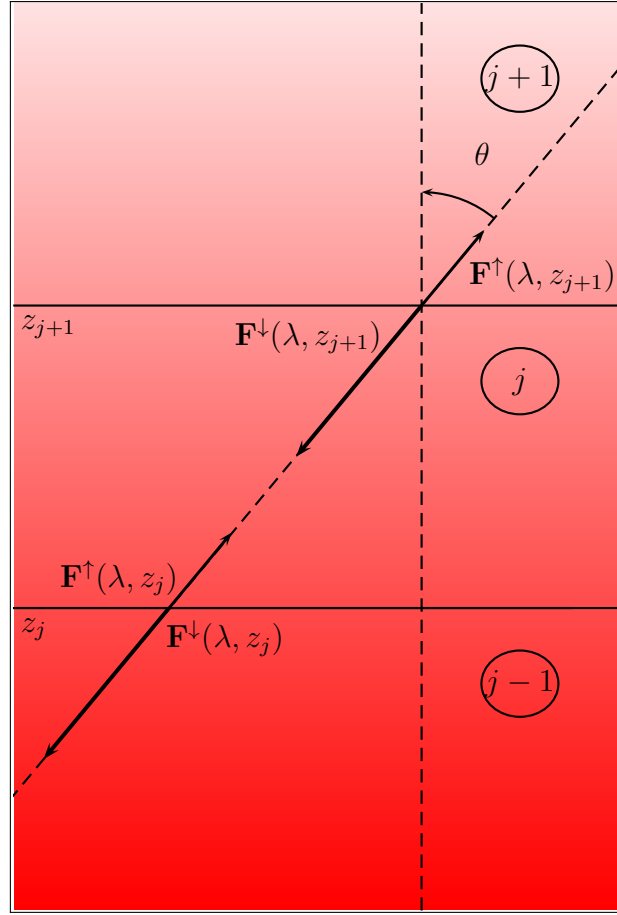


FIGURE 2.5 – Flux montant F^\uparrow et descendant F^\downarrow dans une atmosphère plan-parallèle.

$$F_0^\downarrow(\lambda, z_{max}) = F(\lambda, \infty) \quad (2.35)$$

Le flux descendant à une altitude z_j est atténué de façon exponentielle :

$$F_0^\downarrow(\lambda, z_j) = F_0^\downarrow(\lambda, z_{j+1})e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_j, \theta)} \quad (2.36)$$

Flux montant F_0^\uparrow :

Le flux montant F_0^\uparrow dépend de l'albédo de la planète. En l'absence de toute surface réfléchissante, ce qui est le cas des Jupiters Chauds :

$$F_0^\uparrow(\lambda, z_j) = 0 \quad \forall \lambda, z \quad (2.37)$$

Dans le cas d'une planète qui possède une surface (partiellement) réfléchissante, le flux montant au niveau z_{min} à l'ordre 0 devient :

$$F_0^\uparrow(\lambda, z_{min}) = a(\lambda)F_0^\downarrow(\lambda, z_{min}) \quad (2.38)$$

où $a(\lambda)$ est l'albédo de la planète à la longueur d'onde λ . Pour une planète géante, ce niveau z_{min} peut éventuellement être une couche nuageuse. Le flux montant à un niveau z_j quelconque s'écrit alors :

$$F_0^\uparrow(\lambda, z_j) = F_0^\uparrow(\lambda, z_{j-1})e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_j, \theta)} \quad (2.39)$$

Calcul des flux à l'ordre i

Dans la couche j comprise entre z_j et z_{j+1} , $(1 - e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_j, \theta)})(F_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_j) + F_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_{j+1}))$ photons de longueur d'onde λ issus des flux à l'ordre $i-1$ sont diffusés par unité de temps. La moitié de ces photons sont diffusés vers le haut, l'autre moitié vers le bas.

Flux descendant F_i^\downarrow :

$$F_i^\downarrow(\lambda, z_j) = \left[\underbrace{\frac{1}{2} (1 - e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_j, \theta)}) (F_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_j) + F_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_{j+1}))}_{[1]} + \underbrace{F_i^\downarrow(\lambda, z_{j+1})}_{[2]} \right] \underbrace{e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_j, \theta)}}_{[3]} \quad (2.40)$$

Les photons issus des flux à l'ordre $i-1$ et diffusés vers le bas [1] viennent s'ajouter aux photons provenant directement du flux à l'ordre i du niveau supérieur [2]. La totalité des photons est à nouveau diffusée dans la couche j [3].

Flux montant F_i^\uparrow :

On obtient une expression similaire pour le flux montant à l'ordre i :

$$F_i^\uparrow(\lambda, z_j) = \left[\frac{1}{2} (1 - e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_{j-1}, \theta)}) (F_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_{j-1}) + F_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_j)) + F_i^\uparrow(\lambda, z_{j-1}) \right] e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_{j-1}, \theta)} \quad (2.41)$$

Atmosphère diffusante et absorbante

Les atmosphères que nous modélisons contiennent des composés diffusants, mais aussi des composés absorbants. Dans ce cas, les expressions précédentes sont légèrement modifiées.

Flux à l'ordre 0

$$F_0^\downarrow(\lambda, z_j) = F_0^\downarrow(\lambda, z_{j+1}) e^{-\tau_{ext}(\lambda, z_j, \theta)} \quad (2.42)$$

$$F_0^\uparrow(\lambda, z_j) = F_0^\uparrow(\lambda, z_{j-1}) e^{-\tau_{ext}(\lambda, z_{j-1}, \theta)} \quad (2.43)$$

Flux à l'ordre i

$$F_i^\downarrow(\lambda, z_j) = \left[\frac{1}{2} (1 - e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_j, \theta)}) (F_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_j) + F_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_{j+1})) + F_i^\downarrow(\lambda, z_{j+1}) \right] e^{-\tau_{ext}(\lambda, z_j, \theta)} \quad (2.44)$$

$$F_i^\uparrow(\lambda, z_j) = \left[\frac{1}{2} (1 - e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_{j-1}, \theta)}) (F_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_{j-1}) + F_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_j)) + F_i^\uparrow(\lambda, z_{j-1}) \right] e^{-\tau_{ext}(\lambda, z_{j-1}, \theta)} \quad (2.45)$$

2.2.3 Application de la méthode à une diffusion quelconque

Ce traitement itératif de la diffusion Rayleigh peut être étendu au cas d'une diffusion quelconque. La diffusion Rayleigh est en effet caractérisée par la nature symétrique de sa fonction de phase $P(\theta) = P(\pi - \theta)$. Dans le cas général, $P(\theta, \phi)$ peut être quelconque pourvu que son intégrale sur toutes les directions respecte la condition de normalisation. Pour appliquer l'algorithme précédent, il faut pouvoir calculer le facteur d'asymétrie f défini par :

$$f = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} P(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.46)$$

f et $1-f$ représentent respectivement les probabilités de diffusion dans le secteur $\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$ et dans le secteur $\theta \in [\frac{\pi}{2}, \pi]$ et il est alors possible de considérer que pour N photons diffusés, fN sont diffusés vers l'avant et $(1-f)N$ vers l'arrière. Les expressions 2.44 et 2.45 deviennent :

$$F_i^\downarrow(\lambda, z_j) = \left[(1 - e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_j, \theta)}) ((1-f)F_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_j) + fF_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_{j+1})) + F_i^\uparrow(\lambda, z_{j+1}) \right] e^{-\tau_{ext}(\lambda, z_j, \theta)} \quad (2.47)$$

$$F_i^\uparrow(\lambda, z_j) = \left[(1 - e^{-\tau_{diff}(\lambda, z_{j-1}, \theta)}) (fF_{i-1}^\uparrow(\lambda, z_{j-1}) + (1-f)F_{i-1}^\downarrow(\lambda, z_j)) + F_i^\uparrow(\lambda, z_{j-1}) \right] e^{-\tau_{ext}(\lambda, z_{j-1}, \theta)} \quad (2.48)$$

Le facteur d'asymétrie f est une variable qui dépend de la longueur d'onde λ du rayonnement ainsi que du type de diffusion considérée. Pour que l'approximation précédente soit satisfaisante, il faut que la diffusion se fasse cependant majoritairement à 0° ou à 180° . Le cas échéant, notamment pour prendre en compte la diffusion de Mie de particules sphériques ou d'aggrégats de nature fractale, d'autres méthodes deviennent nécessaires comme les méthodes de Monte-Carlo (Dobrijevic, 1996; Brillet et al., 1996).

2.3 Photodissociations

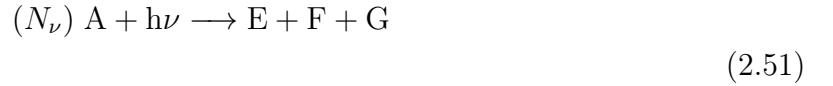
2.3.1 Rapport de branchement et énergie de dissociation

L'un des processus les plus importants dans l'évolution des atmosphères planétaires est la photodissociation. Celle-ci est responsable de la dissociation et la formation de molécules. Une photodissociation a lieu lorsque une molécule absorbe un photon ultraviolet,

d'énergie $h\nu$. Prenons par exemple la molécule A , qui après avoir absorbé le photon, passe dans un état excité :



Cet état excité peut prendre différentes formes : un état excité rotationnel, un état excité vibrationnel, un état excité électronique. La molécule A peut également être dissociée ou ionisée, selon la fréquence ν du photon absorbé. Dans les couches atmosphériques que nous étudions, nous considérons seulement le processus de dissociation. Suivant l'énergie du photon absorbé, la molécule A ne se dissociera pas de la même manière et les produits de la dissociation ne seront pas les mêmes. La molécule A a N_ν voies possibles pour se photodissocier :



A chaque longueur d'onde, la probabilité pour que A se dissocie selon une voie k est donnée par le *rapport de branchement*, $q_k(\lambda)$. Comme toute probabilité, celle-ci vérifie :

$$\sum_{k=1}^{N_\nu} q_k(\lambda) = 1 \quad (2.52)$$

Par exemple, le méthane a quatre voies de dissociation possibles :

Voie de photodissociation	rapport de branchement
$\text{CH}_4 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	1.0 [6-151] ; 0.42 [Lyman α]
$\longrightarrow {}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2$	0.48 [Lyman α]
$\longrightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{H} + \text{H}$	0.03 [Lyman α]
$\longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$	0.07 [Lyman α]

TABLE 2.2 – Voies de dissociation du méthane et rapports de branchement tirés de Gans et al. (2011).

Les trois dernières voies sont possibles uniquement pour la longueur d'onde correspondant à la raie Lyman α ($\lambda = 121,6$ nm). En dehors de cette raie, seule la première voie de dissociation est possible.

Les rapports de branchement utilisés pour étudier les atmosphères de HD 189733b et HD 209458b sont donnés en Annexe A .

Tous les photons n'ont pas la faculté de dissocier une molécule. Pour casser la ou les liaisons qui existent entre les atomes, les photons doivent avoir une énergie suffisamment importante. Cette énergie minimale est l'énergie de dissociation de la molécule. Par exemple, l'eau ne peut être dissociée que si les photons ont une énergie supérieure à 0,812 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 243 nm.

2.3.2 Taux de photodissociation

Le taux de perte d'une molécule i par photodissociation est donné par l'expression :

$$\frac{dn_i}{dt} = -J_i n_i \quad (2.53)$$

où n_i est la concentration de la molécule i exprimée en molécule.cm⁻³, et J_i est le taux de photodissociation de la molécule i , exprimé en s⁻¹. Il correspond à la probabilité que la molécule i soit photodissociée. Il dépend de la section efficace d'absorption de i et du flux de photons.

$\mathcal{J}_k^i(z, \lambda)$, la fréquence de dissociation du composé i dans une voie k à la longueur d'onde λ , exprimée en nm⁻¹s⁻¹, est définie par la relation :

$$\mathcal{J}_k^i(z, \lambda) = \sigma_i^{abs}(\lambda) F(\lambda, z) q_k(\lambda) \quad (2.54)$$

avec $F(\lambda, z)$ le flux de photons UV de la longueur d'onde λ à l'altitude z , exprimé en cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹ et $\sigma_i^{abs}(\lambda)$, en cm², est la section efficace d'absorption de la molécule i à la longueur d'onde λ .

Si on considère l'ensemble du domaine spectral $[\lambda_1, \lambda_2]$ au sein duquel la molécule i est dissociée, son taux de photodissociation dans une voie k , noté $J_i^k(z)$, est défini par :

$$\begin{aligned} J_i^k(z) &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mathcal{J}_k^i(z, \lambda) d\lambda \\ &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_i^{abs}(\lambda) F(\lambda, z) q_k(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (2.55)$$

$J_i(z)$, le taux de photodissociation total de la molécule i , peu importe la voie k empruntée, est donné par :

$$\begin{aligned} J_i(z) &= \sum_k^{N_\nu} J_i^k(z) \\ &= \sum_k^{N_\nu} \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_i^{abs}(\lambda) F(\lambda, z) q_k(\lambda) d\lambda \right) \end{aligned} \quad (2.56)$$

La molécule i , soumise à une photodissociation a une durée de vie. Celle-ci, appelée aussi temps caractéristique de dissociation, s'exprime en s et est simplement l'inverse du taux de photodissociation $J_i(z)$:

$$t_i(z) = \frac{1}{J_i(z)} \quad (2.57)$$

2.4 Transport

L'atmosphère des planètes est soumis à du transport vertical et aussi à du transport horizontal. Ce dernier n'est pas pris en compte dans les modèles photochimiques actuels.

Cela demanderait un travail très lourd à réaliser et des moyens de calculs très importants. Pourtant, c'est une étape clé en ce qui concerne l'étude des Jupiters Chauds et nous étudions d'ailleurs l'effet de cette circulation horizontale dans le Chapitre 5. Dans notre modèle photochimique, nous prenons en compte uniquement le transport vertical, bien que le transport des molécules dans une atmosphère soit un paramètre très difficile à contraindre avec les observations pour les planètes du Système Solaire, et encore plus pour les planètes extra-solaires. Les phénomènes de transport vertical sont regroupés dans deux catégories : la diffusion moléculaire et la diffusion turbulente. La diffusion moléculaire a lieu dans les hautes couches de l'atmosphère, là où les molécules tendent à se séparer diffusivement selon leur propre masse. C'est l'*hétérosphère*. Dans les basses couches de l'atmosphère, on se trouve dans l'*homosphère* : la diffusion moléculaire est négligeable et la diffusion turbulente domine. Cette dernière regroupe plusieurs phénomènes qui sont difficiles à contraindre et à mettre en équation. Les données utilisées sont issues de modèles théoriques, comme les Modèles de Circulation Générale (GCM). Nous discuterons au paragraphe 2.4.2 la manière dont ces données sont obtenues. La région où les deux diffusions sont du même ordre de grandeur est appelée l'*homopause*.

2.4.1 Diffusion moléculaire

Définition générale

On entend par diffusion moléculaire, le transport irréversible et spontané de matière provoqué par l'agitation thermique des molécules. Ce phénomène de transport peut être le résultat de différents gradients qui existent au sein de l'atmosphère (pression, température et concentration). On appelle équilibre hydrostatique l'état atteint par un système lorsque les forces de gravitation sont contrebalancées par un gradient de pression de direction opposée. Par exemple, le gradient de pression empêche la pesanteur de comprimer l'atmosphère terrestre en une coquille dense, et inversement, la pesanteur empêche le gradient de pression de la diffuser dans l'espace. Dans les atmosphères planétaires, composées d'une espèce majoritaire, les composés minoritaires subissent des phénomènes de diffusion moléculaire lorsque leur distribution s'écarte de leur équilibre hydrostatique. En effet, en l'absence de transformations chimiques et de mélange, chaque composé minoritaire i aura tendance à être distribué verticalement selon son propre équilibre hydrostatique défini par :

$$\frac{1}{\tilde{n}_i(z)} \frac{\partial \tilde{n}_i(z)}{\partial z} = -\frac{1}{H_i(z)} - \frac{1}{T(z)} \frac{dT}{dz} \quad (2.58)$$

où $T(z)$ la température à l'altitude (z) , $\tilde{n}_i(z)$ est la concentration du composé à l'équilibre hydrostatique et $H_i(z)$ sa hauteur d'échelle, définit comme pour l'atmosphère (équation 2.8) :

$$H_i(z) = \frac{k_B T(z)}{M_i(z) g(z)} \quad (2.59)$$

avec cette fois $M_i(z)$, la masse moléculaire de l'espèce i , exprimée en kg et k_B la constante de Boltzmann.

Les réactions chimiques produisent ou consomment certaines molécules et le transport vertical déplace les molécules dans l'atmosphère. Les molécules vont donc avoir une concentration différente de celle prédite par leur équilibre hydrostatique. La diffusion moléculaire va alors intervenir en créant un flux $\Phi_i(z)$ qui va tendre à ramener les espèces à leur équilibre hydrostatique. Soit $n_i(z)$ la concentration à l'altitude z d'un composé minoritaire i , exprimée en cm^{-3} . Le flux qui va mettre en mouvement cette molécule (en $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) est :

$$\begin{aligned}\Phi_i(z) &= -D_i(z)\tilde{n}_i(z)\frac{\partial(n_i(z)/\tilde{n}_i(z))}{\partial z} \\ &= -D_i(z)\left(\frac{\partial n_i(z)}{\partial z} - \frac{n_i(z)}{\tilde{n}_i(z)}\frac{\partial \tilde{n}_i(z)}{\partial z}\right)\end{aligned}\quad (2.60)$$

$D_i(z)$ est le coefficient de diffusion moléculaire (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) du composé i à l'altitude z . En combinant avec l'équation 2.58, on obtient que :

$$\Phi_i(z) = -n_i(z)D_i(z)\left[\frac{1}{n_i(z)}\frac{\partial n_i(z)}{\partial z} + \frac{1}{H_i(z)} + \frac{1}{T(z)}\frac{dT(z)}{dz}\right]\quad (2.61)$$

Le flux $\Phi_i(z)$ est propre à chaque molécule i .

Application à un mélange binaire

Dans un mélange binaire, le coefficient de diffusion moléculaire, D_{AB} est propre à chaque paire de composés. La théorie décrivant la diffusion moléculaire dans des mélanges de gaz binaires a été développée par Reid et al. (1988). Pour un mélange binaire de molécules de type A et B , le flux de A dans le mélange est :

$$\Phi_A = -D_{AB}n\frac{\partial y_A}{\partial z}\quad (2.62)$$

où n est la concentration totale du milieu (en $\text{molécules}.\text{cm}^{-3}$), y_A la fraction molaire du composé A , et D_{AB} le coefficient de diffusion moléculaire de A dans le mélange (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$). Ce coefficient peut être obtenu en résolvant l'équation de Boltzmann (voir Reid et al. 1988). On montre que :

$$D_{AB} = \frac{3}{16}\sqrt{\frac{4\pi k_B T}{M_{AB}}}\frac{f_D}{n\pi\sigma_{AB}^2\Omega_D}\quad (2.63)$$

où M_{AB} , en kg, est la masse réduite du système :

$$M_{AB} = 2\left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right]^{-1}\quad (2.64)$$

avec M_A et M_B , les masses moléculaires des composés A et B .

Ω_D , l'intégrale de collision (sans dimension) et σ_{AB} , la longueur caractéristique de Lennard-Jones (diamètre de collision, en cm), sont des fonctions de la température. Elles dépendent de l'expression de la force intermoléculaire choisie. Plusieurs paramétrisations sont possibles. Pour cette raison, Fuller et al. (1966) ont modifié l'équation 2.63 et ont obtenu :

$$D_{AB} = \frac{0.00143T^{1.75}}{PM_{AB}^{1/2}[(\Sigma_\nu)_A^{1/3} + (\Sigma_\nu)_B^{1/3}]^2} \quad (2.65)$$

où P est la pression (en bar) et Σ_ν est la somme des volumes de diffusion atomique de chaque atome constituant les espèces A ou B . Ces paramètres atomiques ont été déterminés par une analyse régressive de nombreuses données expérimentales et sont tabulées (Reid et al., 1988).

Application à une atmosphère de Jupiters Chauds

Dans les atmosphères des Jupiters Chauds, on considère que les composés minoritaires diffusent dans le mélange binaire formé par les deux constituants majoritaires, la plupart du temps H_2 et He. Pour calculer D_{im} , le coefficient de diffusion moléculaire d'un composé i dans ce mélange binaire, on peut appliquer la relation suivante (appelée aussi loi de Blanc) (Blanc, 1908; Reid et al., 1988) :

$$D_{im} = \left(\frac{y_{He}}{D_{iHe}} + \frac{y_{H_2}}{D_{iH_2}} \right)^{-1} \quad (2.66)$$

où y_{He} et y_{H_2} sont respectivement les fractions molaires de He et H_2 et D_{iHe} et D_{iH_2} les coefficients de diffusion moléculaire du composé i dans respectivement He et H_2 (en $cm^2.s^{-1}$).

On verra par la suite que l'hydrogène atomique, H, peut aussi devenir un des composés majoritaire, suite à la dissociation de H_2 . Dans ce cas là, les composés minoritaires diffusent dans le mélange H- H_2 , si H_2 reste le deuxième composé abondant, ou H-He, si He est le deuxième composé le plus abondant. Les relations précédentes s'appliquent donc pour le mélange adéquat.

2.4.2 Diffusion turbulente

A la différence de la diffusion moléculaire, qui est bien connue, il est très difficile de paramétrer la diffusion turbulente. Celle-ci regroupe l'ensemble des processus qui tendent à mélanger l'atmosphère, que ce soit à petite ou grande échelle. En répondant à un gradient d'abondance, la diffusion turbulente tend à homogénéiser l'atmosphère. Elle tente d'effacer les variations verticales de fraction molaire. On peut exprimer la diffusion turbulente de la même manière que la diffusion moléculaire (équation 2.60), en remplaçant le coefficient de diffusion moléculaire D par K , le coefficient de diffusion turbulente. Cette fois-ci, le flux engendré va répondre à un gradient d'abondance. Il faut donc remplacer aussi dans l'équation 2.60, $\tilde{n}_i(z)$ par $n(z)$. Le flux créé par la diffusion turbulente s'écrit donc :

$$\Phi_i(z) = -K(z)n(z)\frac{\partial(n_i(z)/n(z))}{\partial z} \quad (2.67)$$

où $n(z)$ et $n_i(z)$ sont respectivement la concentration totale de l'atmosphère et la concentration du composé i à l'altitude z , en $molecule.cm^{-3}$, et $K(z)$ le coefficient de diffusion turbulente, exprimé en $cm^2.s^{-1}$. On peut faire apparaître $y_i(z)$, la fraction molaire du composé i , sachant que $y_i(z) = \frac{n_i(z)}{n(z)}$:

$$\Phi_i = -n_i(z)K(z)\frac{1}{y_i(z)}\frac{\partial y_i(z)}{\partial z} \quad (2.68)$$

Le problème fondamental est de déterminer le coefficient $K(z)$. Lindzen (1971) a montré à partir de travaux théoriques que la turbulence pouvait être générée par la propagation d'ondes de gravité dont l'amplitude varie comme $P(z)^{-1/2}$, avec $P(z)$ la pression. On peut alors écrire le coefficient de diffusion turbulente comme :

$$K(z) = K_0 \left(\frac{P_0}{P(z)} \right)^\gamma \quad (2.69)$$

où K_0 et P_0 sont respectivement le coefficient de diffusion turbulente et la pression à une altitude de référence. γ est un paramètre ajustable.

Il est toutefois difficile de connaître $K(z)$, même pour les planètes du Système Solaire (Atreya et al., 1999, 2003). Très peu d'observations contraignent ce coefficient, et la valeur de γ est souvent déterminée par des modèles. Devant l'incertitude de ce paramètre, on adopte parfois des profils de $K(z)$ constants avec l'altitude. Les GCMs permettent également de retrouver des profils verticaux pour le coefficient de diffusion turbulente, qui ne suivent pas la relation 2.69. A partir de ces modèles, on estime en fait une vitesse horizontale moyenne, $w(z)$, que l'on multiplie par la hauteur d'échelle, $H(z)$ ($K(z) = w(z) \times L(z)$). On obtient ainsi une estimation du profil de diffusion turbulente. D'après un travail de Vivien Parmentier (communication privée), en procédant de cette manière, le $K(z)$ serait surestimé de deux ordres de grandeurs. En effet, il a introduit des traceurs passifs dans son GCM afin de pouvoir calculer directement la valeur du mélange vertical. Il en déduit que le transport est dominé par les mouvements à petites échelles, ce qui abaisse la valeur du $K(z)$. Cela nous montre bien l'incertitude qu'il existe sur le mélange turbulent qu'il y a dans l'atmosphère des Jupiters Chauds.

2.4.3 Diffusion thermique

Le gradient de température présent dans une atmosphère induit un transport de masse qui est indépendant de tout autre gradient. Cette diffusion thermique est caractérisée par un facteur de diffusion thermique, noté α_i , pour chaque composé i . C'est un nombre sans dimension, qui joue un rôle uniquement pour l'hélium ($\alpha_{He} = -0.38$), l'hydrogène ($\alpha_H = -0.38$) et l'argon ($\alpha_{Ar} = 0.18$) (Kockarts, 2000).

2.5 Mise en équation du problème

2.5.1 Equation de continuité

La modélisation photochimique d'une atmosphère consiste à reproduire l'ensemble des processus physiques et chimiques qui se déroulent afin d'étudier l'évolution des composés dans l'atmosphère. L'équation de continuité décrit l'évolution de la concentration d'un composé i en fonction du temps. S'il n'y a pas de production ni de perte chimique, la variation de concentration du composé est uniquement liée au flux $\Phi_i(z)$:

$$\frac{\partial n_i(z)}{\partial t} = -div(\Phi_i(z)\vec{e}_z) \quad (2.70)$$

où $\Phi_i(z)$ est le flux du composé i ($\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) entre deux niveaux d'altitude donnés. Dans une atmosphère planétaire, en plus des phénomènes de transport, il y a des processus de production et de perte chimique à prendre en compte. L'équation de continuité devient :

$$\frac{\partial n_i(z)}{\partial t} = P_i(z) - n_i(z)L_i(z) - \text{div}(\Phi_i(z)\vec{e}_z) \quad (2.71)$$

où $P_i(z)$ est le taux de production chimique en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$, $L_i(z)$ le taux de perte chimique en s^{-1} , $n_i(z)$ la concentration en cm^{-3} et $\Phi_i(z)$ le flux du composé i en $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, à l'altitude z .

On peut éventuellement rajouter un terme de perte par changement de phase de la forme $-C_i(z)$, exprimé en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$, qui est le taux de condensation. De la même manière, on peut rajouter des termes de production par évaporation ou sublimation. Cependant ces cas de figure n'interviennent dans l'atmosphère des Jupiters Chauds étudiés, HD 209458b et HD 189733b, que pour des espèces chimiques que nous n'allons pas modéliser (par exemple TiO , VO ou Na_2S qui condensent). Le modèle photochimique résout cette équation de continuité pour chaque constituant, à chaque niveau d'altitude. Or, les atmosphères que nous modélisons contiennent beaucoup d'espèces chimiques (~ 100) reliées par ~ 2000 réactions (pour la base $\text{C}_0\text{-C}_2\text{-N}$), donc les équations de continuité sont fortement couplées. Il s'agit alors d'un problème numérique très complexe : la résolution d'un système d'équations aux dérivées partielles non linéaires fortement couplées. Nous verrons dans la section 2.7 quelle méthode nous avons utilisée.

2.5.2 Transport vertical

On a vu dans le paragraphe précédent que le transport vertical dans une atmosphère planétaire était dû à la diffusion moléculaire (paragraphe 2.4.1) et à la diffusion turbulente (paragraphe 2.4.2). Le flux $\Phi_i(z)$ total obéit donc à l'équation de diffusion suivante :

$$\begin{aligned} \Phi_i(z) = & -n_i(z)D_i(z) \left(\frac{1}{n_i(z)} \frac{\partial n_i(z)}{\partial z} + \frac{1}{H_i(z)} + \frac{(1+\alpha_i)}{T(z)} \frac{dT(z)}{dz} \right) \\ & - n_i(z)K(z) \left(\frac{1}{y_i(z)} \frac{\partial y_i(z)}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.72)$$

où $D_i(z)$ est le coefficient de diffusion moléculaire en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, $K(z)$ le coefficient de diffusion turbulente en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, α_i le facteur de diffusion thermique. $H_i(z)$ est la hauteur d'échelle du composé i , à l'altitude z , en cm (équation 2.59).

Sachant que :

$$\frac{1}{n_i(z)} \frac{\partial n_i(z)}{\partial z} = \frac{1}{n(z)} \frac{\partial n(z)}{\partial z} + \frac{1}{y_i(z)} \frac{\partial y_i(z)}{\partial z} \quad (2.73)$$

on obtient donc :

$$\frac{1}{n_i(z)} \frac{\partial n_i(z)}{\partial z} + \frac{1}{H_i(z)} + \frac{(1+\alpha_i)}{T(z)} \frac{dT}{dz} = \frac{1}{y_i(z)} \frac{\partial y_i(z)}{\partial z} + \frac{1}{H_i(z)} - \frac{1}{H_a(z)} + \frac{\alpha_i}{T(z)} \frac{dT(z)}{dz} \quad (2.74)$$

avec $H_a(z)$ la hauteur d'échelle de l'atmosphère à l'altitude z , en cm (équation 2.8). Finalement le flux $\Phi_i(z)$ devient :

$$\begin{aligned} \Phi_i(z) = & -n_i(z)D_i(z) \left(\frac{1}{y_i(z)} \frac{\partial y_i(z)}{\partial z} + \frac{1}{H_i(z)} - \frac{1}{H_a(z)} + \frac{\alpha_i}{T} \frac{dT(z)}{dz} \right) \\ & - n_i(z)K(z) \left(\frac{1}{y_i(z)} \frac{\partial y_i(z)}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.75)$$

Divergence du flux

Pour calculer la divergence du flux, on se place en coordonnées sphériques. Le flux devient :

$$\vec{\Phi}_i = \vec{\Phi}_i(r, \theta, \phi) = \Phi_{ir}(r, \theta, \phi)\vec{e}_r + \Phi_{i\theta}(r, \theta, \phi)\vec{e}_\theta + \Phi_{i\phi}(r, \theta, \phi)\vec{e}_\phi \quad (2.76)$$

Puisqu'on considère le transport vertical uniquement, le flux n'a alors que la composante radiale, $\Phi_{ir}(r, \theta, \phi)$ qui est non nulle. La divergence du flux, au point r_j s'écrit alors :

$$\text{div}(\vec{\Phi}_i) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 \Phi_{ir})}{\partial r} \Big|_{r=r_j} \quad (2.77)$$

On pose $r_j = R_0 + z_j$, où R_0 est la distance au centre de la planète considérée au niveau $z = 0$ et z_j est la hauteur par rapport à ce niveau. La divergence du flux devient :

$$\text{div}(\vec{\Phi}_i) = \frac{1}{(R_0 + z_j)^2} \frac{\partial((R_0 + z_j)^2 \Phi_i)}{\partial z} \Big|_{z=z_j} \quad (2.78)$$

Discrétisation en altitude

Pour résoudre ces équations, nous devons transformer les variables précédentes continues, en variables discrètes en fonction de l'altitude. Dans la suite, l'indice i se réfère au composé et l'indice j à l'altitude. La discrétisation des termes de production et de perte chimique ne posent aucun problème. Pour la divergence du flux, c'est un petit peu plus complexe. Afin de coupler deux niveaux consécutifs j et $j + 1$, on écrit le flux du composé i à l'altitude $j + \frac{1}{2}$ (au milieu de deux couches) :

$$\begin{aligned} \Phi_i^{j+\frac{1}{2}} = & -n_i^{j+\frac{1}{2}}D_i^{j+\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{y_i^{j+\frac{1}{2}}} \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z=j+\frac{1}{2}} + \frac{1}{H_i^{j+\frac{1}{2}}} - \frac{1}{H_a^{j+\frac{1}{2}}} + \frac{\alpha}{T^{j+\frac{1}{2}}} \frac{dT}{dz} \Big|_{z=j+\frac{1}{2}} \right] \\ & - n_i^{j+\frac{1}{2}}K_i^{j+\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{y_i^{j+\frac{1}{2}}} \frac{\partial y_i^{j+\frac{1}{2}}}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad (2.79)$$

Au premier ordre, le calcul de la dérivée peut s'écrire :

$$\frac{dy_i}{dz} \Big|_{z=j+\frac{1}{2}} \simeq \frac{1}{\Delta z^+} (y_i^{j+1} - y_i^j) = \frac{\Delta y_i^{j+\frac{1}{2}}}{\Delta z^+} \quad (2.80)$$

Le pas Δz^+ est égal à la différence entre les niveaux j et $j + 1$. Dans le cas d'une grille non uniforme, $\Delta z^+ \neq \Delta z^-$, Δz^- étant la différence entre les niveaux j et $j - 1$. Par conséquent, on a :

$$\left. \frac{dy_i}{dz} \right|_{z=j-\frac{1}{2}} \simeq \frac{1}{\Delta z^-} (y_i^j - y_i^{j-1}) = \frac{\Delta y_i^{j-\frac{1}{2}}}{\Delta z^-} \quad (2.81)$$

Une quantité évaluée à l'altitude $j + \frac{1}{2}$ est la moyenne des valeurs évaluées aux altitudes j et $j + 1$. On la note entre chevrons ($\langle \rangle$). Ainsi, la diffusion moléculaire moyenne du composé i à l'altitude $j + \frac{1}{2}$ s'écrit :

$$D_i^{j+\frac{1}{2}} \simeq \frac{1}{2} (D_i^{j+1} + D_i^j) = \langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \quad (2.82)$$

De même, à l'altitude $j - \frac{1}{2}$:

$$D_i^{j-\frac{1}{2}} \simeq \frac{1}{2} (D_i^j + D_i^{j-1}) = \langle D_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \quad (2.83)$$

On effectue la même approximation pour toutes les variables évaluées à $j + \frac{1}{2}$ et $j - \frac{1}{2}$. Ainsi, dans la suite, les termes entre chevrons seront toujours définis par les relations précédentes.

On note :

$$\Psi_i^{j+\frac{1}{2}} = \frac{1}{H_i^{j+\frac{1}{2}}} - \frac{1}{H_a^{j+\frac{1}{2}}} + \frac{\alpha_i}{T^{j+\frac{1}{2}}} \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=j+\frac{1}{2}} \quad (2.84)$$

En faisant l'approximation expliquée précédemment, on obtient :

$$\langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle = \frac{2}{H_i^{j+1} + H_i^j} - \frac{2}{H_a^{j+1} + H_a^j} + \frac{2\alpha_i}{\Delta z^+} \frac{T^{j+1} - T^j}{T^{j+1} + T^j} \quad (2.85)$$

De même, en remplaçant respectivement j et $j + 1$ par $j - 1$ et j , on obtient pour le niveau $j - \frac{1}{2}$:

$$\langle \Psi_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle = \frac{2}{H_i^j + H_i^{j-1}} - \frac{2}{H_a^j + H_a^{j-1}} + \frac{2\alpha_i}{\Delta z^-} \frac{T^j - T^{j-1}}{T^j + T^{j-1}} \quad (2.86)$$

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.4.3, α_i , le facteur de diffusion thermique, est nul pour tous les composés sauf pour l'hydrogène et l'hélium. Pour ces composés, $\alpha_i = -0.38$. Le dernier terme de l'équation est donc négligeable devant les deux premiers, même pour ces deux espèces. En effet, reprenons l'équation 2.75 et comparons le terme $\frac{1}{H_i(z)} - \frac{1}{H_a(z)}$ au terme $\frac{\alpha_H}{T} \frac{dT(z)}{dz}$ à un niveau où le gradient de température est le plus important. A $z = -2912$ km, $T(z) = 2246,8$ K, $H_a(z) = 352$ km et, pour l'hydrogène, $H_H(z) = 2153$ km. A l'altitude $z = -2868$ km, $T(z) = 2228,4$ K. Avec ces valeurs, le terme $|\frac{1}{H_i(z)} - \frac{1}{H_a(z)}|$ est égal à $2,4 \times 10^{-3} \text{ km}^{-1}$ et le terme $|\frac{\alpha_H}{T} \frac{dT(z)}{dz}|$ à $7 \times 10^{-5} \text{ km}^{-1}$. Il y a un facteur 34 entre les deux termes. Cet écart sera d'autant plus grand que le gradient de température sera faible. Le terme de diffusion thermique sera en fait tout le temps négligeable pour H et He. On peut donc poser $\alpha_i = 0$ pour tous les composés.

L'équation 2.79 devient :

$$\Phi_i^{j+\frac{1}{2}} = -\langle n^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left[\langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{\Delta y_i^{j+\frac{1}{2}}}{\Delta z^+} + \langle y_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \right) + \langle K_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j+\frac{1}{2}}}{\Delta z^+} \right] \quad (2.87)$$

et :

$$\Phi_i^{j-\frac{1}{2}} = -\langle n^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left[\langle D_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{\Delta y_i^{j-\frac{1}{2}}}{\Delta z^-} + \langle y_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \right) + \langle K_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j-\frac{1}{2}}}{\Delta z^-} \right] \quad (2.88)$$

On a vu l'expression de la divergence du flux avec l'équation 2.78 :

$$\text{div}(\vec{\Phi}_i^j) = \frac{1}{(R_0 + z_j)^2} \frac{\partial((R_0 + z_j)^2 \Phi_i^j)}{\partial z} \Big|_{z=z_j}$$

En discrétisant ce calcul, trois niveaux d'altitude sont couplés dans les expressions du flux et de sa dérivée :

$$\begin{aligned} \text{div}(\vec{\Phi}_i^j) &= \frac{1}{(R_0 + z_j)^2} \frac{(R_0 + z_{j+\frac{1}{2}})^2 \Phi_i^{j+\frac{1}{2}} - (R_0 - z_{j-\frac{1}{2}})^2 \Phi_i^{j-\frac{1}{2}}}{\Delta z} \\ &= \frac{1}{\Delta z} \left[\frac{(R_0 + z_{j+\frac{1}{2}})^2}{(R_0 + z_j)^2} \Phi_i^{j+\frac{1}{2}} - \frac{(R_0 - z_{j-\frac{1}{2}})^2}{(R_0 + z_j)^2} \Phi_i^{j-\frac{1}{2}} \right] \end{aligned} \quad (2.89)$$

$$\begin{aligned} \frac{(R_0 + z_{j+\frac{1}{2}})^2}{(R_0 + z_j)^2} \Phi_i^{j+\frac{1}{2}} &= \left(\frac{R_0 + z_j + \frac{\Delta z^+}{2}}{R_0 + z_j} \right)^2 \Phi_i^{j+\frac{1}{2}} \\ &= \left(1 + \frac{\Delta z^+}{2(R_0 + z_j)} \right)^2 \Phi_i^{j+\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.90)$$

De même :

$$\frac{(R_0 - z_{j-\frac{1}{2}})^2}{(R_0 - z_j)^2} \Phi_i^{j-\frac{1}{2}} = \left(1 - \frac{\Delta z^-}{2(R_0 - z_j)} \right)^2 \Phi_i^{j-\frac{1}{2}} \quad (2.91)$$

Donc :

$$\text{div}(\vec{\Phi}_i^j) = \frac{1}{\Delta z} \left[\left(1 + \frac{\Delta z^+}{2(R_0 + z_j)} \right)^2 \Phi_i^{j+\frac{1}{2}} - \left(1 - \frac{\Delta z^-}{2(R_0 - z_j)} \right)^2 \Phi_i^{j-\frac{1}{2}} \right] \quad (2.92)$$

L'expression de la divergence du flux devient finalement :

$$\begin{aligned} -\text{div}(\vec{\Phi}_i^j) &= + \frac{1}{\Delta z} \left(1 + \frac{\Delta z^+}{2(R_0 + z_j)} \right)^2 \langle n^{j+\frac{1}{2}} \rangle \\ &\quad \times \left[\langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{\Delta y_i^{j+\frac{1}{2}}}{\Delta z^+} + \langle y_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \right) + \langle K_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j+\frac{1}{2}}}{\Delta z^+} \right] \\ &\quad - \frac{1}{\Delta z} \left(1 - \frac{\Delta z^-}{2(R_0 - z_j)} \right)^2 \langle n^{j-\frac{1}{2}} \rangle \\ &\quad \times \left[\langle D_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{\Delta y_i^{j-\frac{1}{2}}}{\Delta z^-} + \langle y_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \right) + \langle K_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j-\frac{1}{2}}}{\Delta z^-} \right] \end{aligned} \quad (2.93)$$

2.6 Conditions aux limites

La discrétisation de la divergence du flux en fonction de l'altitude impose de connaître la valeur de certaines variables aux niveaux $j+1$ et $j-1$. Or les atmosphères étudiées sont modélisées entre deux altitudes limites z_{min} et z_{max} . Les quantités à $j_{min}-1$ et $j_{max}+1$ ne sont pas connues car elles se trouvent en dehors du domaine étudié. Il faut donc imposer des conditions aux limites. Plusieurs cas sont possibles : imposer un flux, un rapport de mélange ou une vitesse.

Altitude minimale z_{min}

La température qui règne dans l'atmosphère d'un Jupiter Chaud est très élevée. Par conséquent, les réactions chimiques qui s'y déroulent sont très rapides et le transport n'a pas le temps de modifier l'abondance des composés. La partie basse de l'atmosphère se trouve donc à l'équilibre thermodynamique. Nous considérons donc un flux nul à l'altitude z_{min} . A cette altitude, la divergence du flux s'écrit :

$$\begin{aligned} -div(\Phi_i^{j_{min}}) = & + \frac{1}{\Delta z} \left(1 + \frac{\Delta z^+}{2(R_0 + z_{min})} \right)^2 \langle n^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{\Delta y_i^{j_{min}+\frac{1}{2}}}{\Delta z^+} + \langle y_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \right) + \langle K_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j_{min}+\frac{1}{2}}}{\Delta z^+} \right] \end{aligned} \quad (2.94)$$

Altitude maximale z_{max}

A l'heure actuelle, nous ne possédons aucune information sur l'échappement qu'il y a dans le haut de l'atmosphère des planètes géantes. Comme nous modélisons une couche d'atmosphère assez profonde (sous la couche ionosphérique), il est raisonnable de considérer un flux nul pour toutes les espèces. Cela nous évite d'ajouter un nouveau paramètre dont la caractérisation serait complètement arbitraire. Cette hypothèse nous assure, puisqu'il n'y a pas non plus de flux à l'altitude z_{min} , la conservation des éléments. Pour le calcul de la divergence du flux, on ne considère que le niveau $j_{max} - \frac{1}{2}$.

$$\begin{aligned} -div(\Phi_i^{j_{max}}) = & - \frac{1}{\Delta z} \left(1 - \frac{\Delta z^-}{2(R_0 - z_{max})} \right)^2 \langle n^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{\Delta y_i^{j_{max}-\frac{1}{2}}}{\Delta z^-} + \langle y_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \langle \Psi_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \right) + \langle K_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \frac{\Delta y_i^{j_{max}-\frac{1}{2}}}{\Delta z^-} \right] \end{aligned} \quad (2.95)$$

2.7 Résolution de l'équation de continuité

Pour connaître l'état stationnaire de notre atmosphère, nous devons résoudre l'équation de continuité à chaque niveau d'altitude j et pour chaque composé i . On exprime l'équation en fonction de la fraction molaire du composé i :

$$\frac{dy_i^j}{dt} = \frac{1}{n^j} (P_i^j - y_i^j n^j L_i^j - div(\vec{\Phi}_i^j)) \quad (2.96)$$

Posons

$$f_i^j = \frac{1}{n^j} (P_i^j - y_i^j n^j L_i^j - \text{div}(\vec{\Phi}_i^j)) \quad (2.97)$$

L'équation à résoudre devient donc :

$$\frac{dy_i^j(t)}{dt} = f_i^j(t) \quad (2.98)$$

Jusqu'au début de ma thèse, le code photochimique utilisé au LAB pour modéliser les atmosphères des planètes géantes, de Titan, de la Terre primitive ou bien encore des planètes extrasolaires utilisait la méthode de résolution de Crank-Nicolson (Nougier 1987). C'est une méthode de résolution dite semi-implicite, qui combine les méthodes implicite et explicite³.

Dorénavant, pour résoudre le système d'équation de continuité, nous utilisons ODE-PACK, un ensemble de solveurs (écrits en Fortran) pour des équations différentielles ordinaires. Le solveur principal est LSODE (Livermore Solver for Ordinary Differential Equations) mais il existe plusieurs variantes. Nous utilisons la version en *double précision* (d'où le préfixe D) pour les problèmes avec une matrice jacobienne creuse (*sparse* en anglais, d'où le suffixe S) : DLSODES. De nombreux détails sur ces solveurs sont donnés dans Hindmarsh (1983) et Radhakrishnan and Hindmarsh (1993). Pour les problèmes raides (*stiff*), la plupart des méthodes de résolution sont basées sur la méthode BDF (backward differentiation formula). C'est une méthode en plusieurs étapes qui a été implémentée pour la première fois par C. W. Gear (Gear, 1971).

Principe de DLSODES

Considérons un problème pour un système d'équations différentielles ordinaires du premier ordre (ODE) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\mathbf{y}}{dt} &= \dot{\mathbf{y}} = \mathbf{f}(t, \mathbf{y}(t)) \\ \mathbf{y}(t_0) &= \mathbf{y}_0 \end{aligned} \right\}$$

où $\mathbf{y}, \mathbf{y}_0, \dot{\mathbf{y}}$ et \mathbf{f} sont des vecteurs colonnes avec N composantes et t est une variable indépendante, par exemple le temps. Ce système est caractérisé par sa matrice Jacobienne de taille $N \times N$:

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{y}} \quad (2.99)$$

dont chaque élément $J_{i,j}$ est défini par :

$$J_{i,j} = \frac{\partial f_i}{\partial y_j} \quad i, j = 1, \dots, N \quad (2.100)$$

3. Voir la thèse de M. Dobrijevic pour plus de détails au sujet de cette méthode.

La méthode de résolution de DLSODES remplace les ODEs par des différences entre $y_i(t)$ et $y_i(t + \Delta t)$ et les résout ensuite pas à pas. Considérons une grille de temps discrète avec $t_0, t_1, \dots, t_n, \dots$ et le pas de temps fixe $\Delta t = t_n - t_{n-1}$. En partant des conditions initiales à t_0 , nous devons chercher la solution $\mathbf{y}(t_n) [= y_i(t_n), i = 1, \dots, N]$. La solution strictement exacte ne peut pas être trouvée de manière numérique, donc on cherche une approximation à cette solution, que l'on note $\mathbf{Y}_n [= Y_{i,n}, i = 1, \dots, N]$. Ce vecteur a N composantes :

$$\mathbf{Y}_n = \begin{pmatrix} Y_{1,n} \\ \vdots \\ Y_{N,n} \end{pmatrix} \quad (2.101)$$

Une des caractéristiques d'un problème raide est que le Jacobien a des valeurs propres $\{\lambda_i\}$ dont les parties réelles sont principalement négatives et varient de plusieurs ordres de grandeur. Pour avoir un système stable et éviter les erreurs numériques, lorsqu'on veut résoudre un tel problème avec les méthodes classiques comme celle de Runge-Kutta ou d'Adams, on doit prendre un pas de temps Δt suffisamment petit (de l'ordre de $1/\max[-\operatorname{Re}(\lambda_i)]$). Il en résulte que le temps de calcul nécessaire pour avoir une solution est extrêmement long.

Pour résoudre les problèmes raides, le package DLSODES utilise la méthode BDF (backward differentiation formula)⁴, qui est l'une des mieux adaptée pour ce genre de problème. Il s'agit d'exprimer \mathbf{Y}_n comme :

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_n &= \sum_{j=1}^q \alpha_j \mathbf{Y}_{n-j} + \Delta t \beta_0 \mathbf{f}_n \\ &= \mathbf{a}_n + \Delta t \beta_0 f(t_n, \mathbf{Y}_n) \end{aligned} \quad (2.102)$$

avec l'ordre de précision, q , pouvant aller de 1 à 5 et β_0 un paramètre ne dépendant que de q ($\beta_0 > 0$). Les paramètres α et β_0 sont déterminés par l'ordre de la différenciation temporelle. Pour l'ordre $q=1$, on trouve facilement en exprimant la dérivée de \mathbf{Y} au point n que :

$$\mathbf{Y}_n = \mathbf{Y}_{n-1} + \Delta t \left. \frac{d\mathbf{Y}}{dt} \right|_n \quad (2.103)$$

$$= \mathbf{Y}_{n-1} + \Delta t \mathbf{f}_n \quad (2.104)$$

Dans ce cas, $\alpha_1 = \beta_0 = 1$. Pour l'ordre $q = 2$, il faut exprimer \mathbf{Y}_n jusqu'à l'ordre 2 des dérivées :

$$\mathbf{Y}_n = \mathbf{Y}_{n-1} + \Delta t \left. \frac{d\mathbf{Y}}{dt} \right|_n + \frac{1}{2} \Delta t^2 \left. \frac{d^2\mathbf{Y}}{dt^2} \right|_n \quad (2.105)$$

$$(2.106)$$

4. Le terme "backward differentiation formula" est utilisé pour décrire cette méthode car l'équation 2.102, après une division par $\Delta t \beta_0$ et un réarrangement des termes peut être vu comme une approximation de $y(t_n)$ en terme de $\mathbf{Y}_n, \mathbf{Y}_{n-1}, \dots, \mathbf{Y}_{n-q}$.

Afin de remplacer la dérivée seconde par des termes à un ordre inférieur, il faut aussi exprimer \mathbf{Y}_n en fonction de l'itération au rang $n - 2$:

$$\mathbf{Y}_n = \mathbf{Y}_{n-2} + 2\Delta t \left. \frac{d\mathbf{Y}}{dt} \right|_n + 2\Delta t^2 \left. \frac{d^2\mathbf{Y}}{dt^2} \right|_n \quad (2.107)$$

$$(2.108)$$

On obtient alors :

$$\mathbf{Y}_n = \frac{4}{3}\mathbf{Y}_{n-1} - \frac{1}{3}\mathbf{Y}_{n-2} + \frac{2}{3}\Delta t \left. \frac{d\mathbf{Y}}{dt} \right|_n \quad (2.109)$$

$$\mathbf{Y}_n = \frac{4}{3}\mathbf{Y}_{n-1} - \frac{1}{3}\mathbf{Y}_{n-2} + \frac{2}{3}\Delta t \mathbf{f}_n$$

Pour l'ordre 2, on a $\alpha_1 = \frac{4}{3}$, $\alpha_2 = -\frac{1}{3}$ et $\beta_0 = \frac{2}{3}$. Les valeurs de α_i et β_0 se déterminent de cette manière jusqu'à l'ordre 5. Au-delà, cette méthode n'est plus stable.

Pour résoudre l'équation 2.102, DLSODES utilise la méthode d'itération de Newton-Raphson. La figure 2.6 illustre cette méthode. Le principe est simple : on cherche la racine de $F(x)$, c'est-à-dire, x tel que $F(x) = 0$. On prend la tangente de $F(x)$ au point x_n , qui est une solution approchée, et on la prolonge jusqu'à l'axe des abscisses. On utilise alors cette nouvelle abscisse comme point x_{n+1} et on recommence jusqu'à ce que $x_{n+1} - x_n$ satisfasse le critère de convergence.

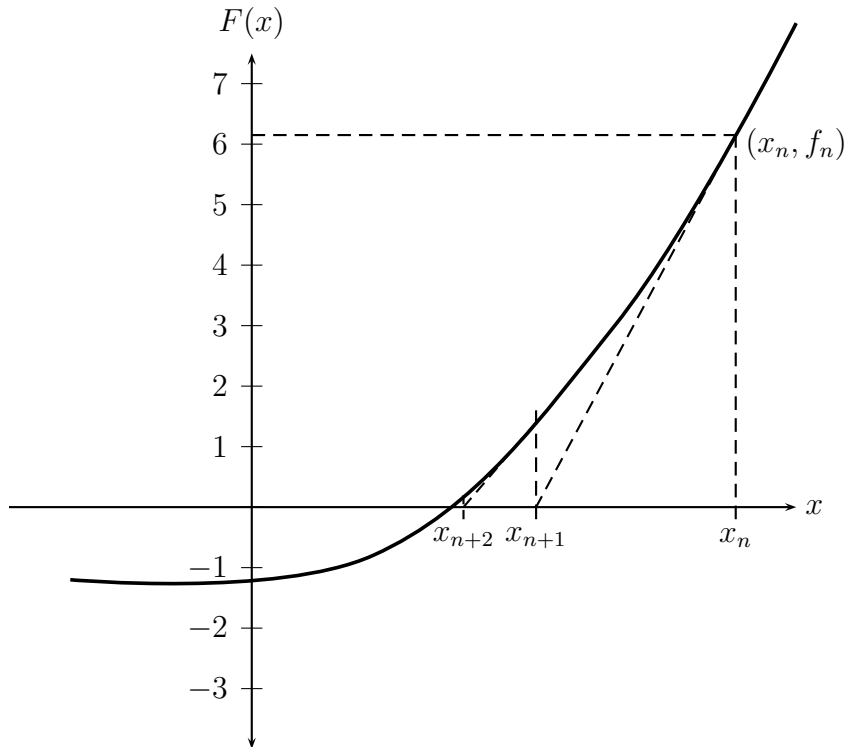


FIGURE 2.6 – Illustration de la méthode de Newton-Raphson.

L'avantage de la méthode Newton-Raphson (NR) est qu'elle converge de façon quadratique et les pas d'itération sont plus grands que ceux de l'itération fonctionnelle. Pour utiliser la méthode NR, il faut réécrire l'équation 2.102 comme :

$$\mathbf{R}(\mathbf{Y}_n) = \mathbf{Y}_n - \mathbf{a}_n - \Delta t \beta_0 \mathbf{f}_n \quad (2.110)$$

De cette manière, résoudre l'équation 2.102 revient à trouver la racine de \mathbf{R} . $\mathbf{R}(\mathbf{Y}_n^m)$ est le vecteur résiduel à la m ème itération, c'est-à-dire l'écart avec lequel \mathbf{Y}_n^m ne satisfait pas l'équation 2.102. Pour obtenir la $(m+1)$ ème estimation, on développe l'équation 2.110 comme une série de Taylor :

$$\mathbf{R}(\mathbf{Y}_n^{m+1}) = \mathbf{R}(\mathbf{Y}_n^m) + \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{Y}}(\mathbf{Y}_n^{m+1} - \mathbf{Y}_n^m) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{R}}{\partial \mathbf{Y}^2}(\mathbf{Y}_n^{m+1} - \mathbf{Y}_n^m)^2 + \dots \quad (2.111)$$

On suppose que la $(m+1)$ ème donne la solution, donc on néglige les dérivées secondes car elles ont des valeurs très petites. On pose aussi $\mathbf{R}(\mathbf{Y}_n^{m+1}) = 0$. On obtient alors la relation suivante :

$$\mathbf{P} \times (\mathbf{Y}_n^{m+1} - \mathbf{Y}_n^m) = -\mathbf{R}(\mathbf{Y}_n^m) \quad (2.112)$$

où \mathbf{P} est une matrice de taille $N \times N$ donnée par :

$$\mathbf{P} = \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{Y}} = \mathbf{I} - \Delta t \beta_0 \mathbf{J} \quad (2.113)$$

où \mathbf{I} est la matrice identité de taille $N \times N$ et \mathbf{J} la matrice jacobienne définie par l'équation 2.99. Finalement, nous devons résoudre un système de la forme

$$\mathbf{P}\mathbf{x} = \mathbf{R} \quad (2.114)$$

\mathbf{x} étant un vecteur correctif.

La particularité de DLSODES (par rapport à DLSODE) est que ce package exploite le fait que la matrice jacobienne soit creuse pour gagner du temps de calcul CPU, sans perdre de précision, en utilisant des parties du Yale Sparse Matrix Package (YSMP). Voici les étapes pour résoudre ce système :

- Détermination de la structure creuse du jacobien. L'utilisateur peut fournir directement la structure du jacobien au solver ou bien faire appel à des routines.
- Détermination de l'ordre du pivot. Le choix du pivot est fait de sorte à maintenir la parcimonie du jacobien. Cette étape est réalisée par un module de YSMP.
- Factorisation \mathbf{LU} symbolique de la matrice \mathbf{P} . Cela consiste à écrire la matrice \mathbf{P} comme le produit de deux autres matrices \mathbf{L} et \mathbf{U} . Là encore, un module de YSMP réalise cette étape.
- Construction de la matrice \mathbf{J} . Elle peut être calculée de façon interne ou bien fournie par un module propre à l'utilisateur. Nous avons choisi ce dernier cas et donc de calculer nous même le jacobien, colonne par colonne.
- Construction de la matrice $\mathbf{P} = \mathbf{I} - \Delta t \beta_0 \mathbf{J}$
- Factorisation \mathbf{LU} numérique de la matrice \mathbf{P} par un module de YSMP
- Calcul de la solution de $\mathbf{P}\mathbf{x} = \mathbf{R}$ par un module de YSMP.

Les trois premières étapes sont réalisées uniquement au début du programme, sauf si l'utilisateur demande spécifiquement à ce que la structure creuse du jacobien soit réévaluée au milieu du problème.

2.7.1 Ecriture du jacobien

Nous avons vu la manière dont le solveur fonctionne. Nous allons voir dans cette partie comment exprimer les paramètres de notre problème pour pouvoir utiliser ce solveur. Soit \mathbf{Y} le vecteur dont les composantes sont les y_i^j , avec $i \in [1, N_c]$, N_c étant le nombre de composés, et $j \in [0, N_l]$, N_l étant le nombre de niveaux. Le niveau 0 correspond à l'altitude z_{min} et le niveau N_l à l'altitude z_{max} .

$$\mathbf{Y} = \{y_1^{N_l}, y_2^{N_l}, \dots, y_{N_c}^{N_l}, y_1^{N_l-1}, \dots, y_1^0, \dots, y_{N_c}^0\} = \{Y_1, Y_2, \dots, Y_{N_c \times N_l}\} \quad (2.115)$$

et \mathbf{F} le vecteur dont les composantes sont les f_i^j :

$$\mathbf{F} = \{f_1^{N_l}, f_2^{N_l}, \dots, f_{N_c}^{N_l}, f_1^{N_l-1}, \dots, f_1^0, \dots, f_{N_c}^0\} = \{F_1, F_2, \dots, F_{N_c \times N_l}\} \quad (2.116)$$

L'équation de continuité s'écrit finalement sous la forme du système suivant :

$$\frac{d\mathbf{Y}(t)}{dt} = \mathbf{F}(t, \mathbf{Y}) \quad (2.117)$$

Pour résoudre ce système, on a besoin de connaître le jacobien \mathbf{J} du système (ou matrice jacobienne). C'est la matrice des dérivées partielles du premier ordre de la fonction vectorielle $\mathbf{F}(t, \mathbf{Y})$. Soit $N = N_l \times N_c$, on a :

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial Y_1} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial Y_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_N}{\partial Y_1} & \dots & \frac{\partial F_N}{\partial Y_N} \end{pmatrix} \quad (2.118)$$

Le jacobien de la partie chimique ne pose pas de problème particulier, car il ne couple pas de niveaux entre eux. Les éléments du jacobien concernant le transport sont plus complexes car ils couplent plusieurs niveaux. Le terme $div(\Phi_i^j)$ (équation 2.93) dépend des fractions molaires à trois niveaux : y_i^j , y_i^{j-1} et y_i^{j+1} . Donc pour une altitude j donnée, les termes du jacobien liés au transport seront nuls sauf : $\frac{d(div(\Phi_i^j))}{dy_i^j}$, $\frac{d(div(\Phi_i^j))}{dy_i^{j-1}}$ et $\frac{d(div(\Phi_i^j))}{dy_i^{j+1}}$.

Le jacobien dû au transport est donc tridiagonal.

Nous avons donc :

$$\begin{aligned} \frac{d(-div(\Phi_i^j))}{dy_i^j} = & + \frac{1}{\Delta z} \left(1 + \frac{\Delta z^+}{2(R_0 + z_j)} \right)^2 \langle n^{j+\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{1}{2} \langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle - \frac{1}{\Delta z^+} \right) - \langle K_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \frac{1}{\Delta z^+} \right] \\ & - \frac{1}{\Delta z} \left(1 - \frac{\Delta z^-}{2(R_0 - z_j)} \right)^2 \langle n^{j-\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{1}{2} \langle \Psi_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle + \frac{1}{\Delta z^-} \right) + \langle K_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \frac{1}{\Delta z^-} \right] \end{aligned} \quad (2.119)$$

car

$$\frac{d}{dy_i^j} \left(\frac{\Delta y_i^{j \pm \frac{1}{2}}}{\Delta z^\pm} \right) = \mp \frac{1}{\Delta z^\pm} \quad (2.120)$$

et

$$\frac{d}{dy_i^j} \langle y_i^{j \pm \frac{1}{2}} \rangle = \frac{1}{2} \quad (2.121)$$

De même on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{d(-div(\Phi_i^j))}{dy_i^{j-1}} = & - \frac{1}{\Delta z} \left(1 - \frac{\Delta z^-}{2(R_0 - z_j)} \right)^2 \langle n^{j-\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{1}{2} \langle \Psi_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle - \frac{1}{\Delta z^-} \right) - \langle K_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \frac{1}{\Delta z^-} \right] \end{aligned} \quad (2.122)$$

et :

$$\begin{aligned} \frac{d(-div(\Phi_i^j))}{dy_i^{j+1}} = & + \frac{1}{\Delta z} \left(1 + \frac{\Delta z^+}{2(R_0 + z_j)} \right)^2 \langle n^{j+\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{1}{2} \langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle + \frac{1}{\Delta z^+} \right) + \langle K_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \frac{1}{\Delta z^+} \right] \end{aligned} \quad (2.123)$$

Colonnes du jacobien

Pour un problème raide (*a stiff problem* en anglais), c'est-à-dire un problème dont les méthodes numériques de résolution sont instables si on ne fixe pas de limite au pas de temps utilisé pour la résolution, il est recommandé de fournir directement le jacobien au solver. Nous sommes dans ce cas là, et nous devons donc calculer les colonnes du jacobien une par une. Les colonnes C vont de 1 à $N_c \times N_l$. Pour chaque colonne C , on extrait le composé i et le niveau j correspondant. On dérive les fonctions F_k pour k allant de 1 à $N_c \times N_l$ par rapport à y_i^j . Pour i et j donnés, les termes non nuls de la colonne C , liés à la partie transport, sont $\frac{d(div(\Phi_i^j))}{dy_i^j}$, $\frac{d(div(\Phi_i^{j+1}))}{dy_i^j}$ et $\frac{d(div(\Phi_i^{j-1}))}{dy_i^j}$.

De façon cohérente avec les équations 2.119, 2.122 et 2.123, on a :

$$\begin{aligned} \frac{d(-div(\Phi_i^j))}{dy_i^j} = & + \frac{1}{\Delta z} \left(1 + \frac{\Delta z^+}{2(R_0 + z_j)} \right)^2 \langle n^{j+\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{1}{2} \langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle - \frac{1}{\Delta z^+} \right) - \langle K_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \frac{1}{\Delta z^+} \right] \\ & - \frac{1}{\Delta z} \left(1 - \frac{\Delta z^-}{2(R_0 - z_j)} \right)^2 \langle n^{j-\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{1}{2} \langle \Psi_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle + \frac{1}{\Delta z^-} \right) + \langle K_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \frac{1}{\Delta z^-} \right] \end{aligned} \quad (2.124)$$

Les quantités sont évaluées au niveau courant j .

$$\begin{aligned} \frac{d(-div(\Phi_i^{j+1}))}{dy_i^j} = & -\frac{1}{\Delta z} \left(1 - \frac{\Delta z^+}{2(R_0 - z_j)}\right)^2 \langle n^{j+\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{1}{2} \langle \Psi_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle - \frac{1}{\Delta z^+} \right) - \langle K_i^{j+\frac{1}{2}} \rangle \frac{1}{\Delta z^+} \right] \end{aligned} \quad (2.125)$$

Les quantités sont cette fois évaluées au niveau courant $j + 1$.

$$\begin{aligned} \frac{d(-div(\Phi_i^{j-1}))}{dy_i^j} = & +\frac{1}{\Delta z} \left(1 + \frac{\Delta z^-}{2(R_0 + z_j)}\right)^2 \langle n^{j-\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{1}{2} \langle \Psi_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle + \frac{1}{\Delta z^-} \right) + \langle K_i^{j-\frac{1}{2}} \rangle \frac{1}{\Delta z^-} \right] \end{aligned} \quad (2.126)$$

Les quantités sont maintenant évaluées au niveau courant $j - 1$.

2.7.2 Conditions aux limites

Les conditions aux limites pour calculer les termes du jacobien aux niveaux j_{min} et j_{max} doivent être imposées en cohérence avec le calcul de la divergence du flux. L'équation 2.119 prend donc une forme différente à ces niveaux. Nous imposons un flux nul aux deux altitudes extrêmes, z_{min} et z_{max} . Le jacobien s'écrit donc :

Altitude minimale z_{min}

$$\begin{aligned} \frac{d(-div(\Phi_i^{j_{min}}))}{dy_i^{j_{min}}} = & +\frac{1}{\Delta z} \left(1 + \frac{\Delta z^+}{2(R_0 + z_{min})}\right)^2 \langle n^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{1}{2} \langle \Psi_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle - \frac{1}{\Delta z^+} \right) - \langle K_i^{j_{min}+\frac{1}{2}} \rangle \frac{1}{\Delta z^+} \right] \end{aligned} \quad (2.127)$$

Le niveau $j_{min} - 1$ n'existe pas, donc le terme $\frac{d(-div(\Phi_i^{j_{min}}))}{dy_i^{j_{min}-1}}$ est nul. L'équation 2.123 est valable pour le terme $\frac{d(-div(\Phi_i^{j_{min}}))}{dy_i^{j_{min}+1}}$.

Altitude maximale z_{max}

$$\begin{aligned} \frac{d(-div(\Phi_i^{j_{max}}))}{dy_i^{j_{max}}} = & -\frac{1}{\Delta z} \left(1 - \frac{\Delta z^-}{2(R_0 - z_{max})}\right)^2 \langle n^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \\ & \times \left[\langle D_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \left(\frac{1}{2} \langle \Psi_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle + \frac{1}{\Delta z^-} \right) + \langle K_i^{j_{max}-\frac{1}{2}} \rangle \frac{1}{\Delta z^-} \right] \end{aligned} \quad (2.128)$$

Le niveau $j_{max} + 1$ n'existe pas, donc le terme $\frac{d(-div(\Phi_i^{j_{max}}))}{dy_i^{j_{max}+1}}$ est nul. Le terme $\frac{d(-div(\Phi_i^{j_{max}}))}{dy_i^{j_{max}-1}}$ se calcule grâce à l'équation 2.122.

Chapitre 3

Applications à HD 189733b et HD 209458b

Parmi les nombreux Jupiters Chauds découverts jusqu'à présent, les deux plus étudiés sont HD 189733b et HD 209458b. Ce sont toutes deux des planètes qui transitent autour d'étoiles brillantes et proches. Ces caractéristiques permettent de mesurer leur spectre en émission (obtenu lors du transit secondaire) et en transmission (obtenu lors du transit primaire). Grâce à ces observations, des modèles théoriques permettent ensuite de contraindre le profil thermique de leur atmosphère (e.g. Swain et al., 2009a; Madhusudhan and Seager, 2009) et également d'obtenir des informations sur leur composition chimique (e.g. Charbonneau et al., 2002; Tinetti et al., 2007b; Swain et al., 2008b; Grillmair et al., 2008; Langland-Shula et al., 2009; Swain et al., 2009a,b; Beaulieu et al., 2010).

Nous avons appliqué notre modèle 1D, décrit dans le Chapitre 2, à ces deux exoplanètes. Nous avons vu dans le Chapitre 1 que nous avons plusieurs réseaux cinétiques à notre disposition. Tous ces réseaux ont la même base C₀-C₂, mais les sous-réseaux azotés sont différents. Nous avons d'abord commencé par étudier les résultats obtenus avec la base nominale. Afin de valider nos résultats, nous les avons comparés aux résultats les plus récents pour ces planètes, publiés par Moses et al. (2011), que nous nommerons dans la suite M11. Si nos résultats sont qualitativement similaires à ceux de M11, nous trouvons néanmoins des écarts quantitatifs pour certaines molécules, liées aux différences entre les mécanismes chimiques utilisés. Les espèces les plus concernées par ces différences étant des espèces azotées, nous avons fait une étude sur les différents sous-réseaux azotés existants. Nous avons donc testé tous nos sous-réseaux azotés et comparé les différents résultats obtenus. Nous avons tracé les spectres synthétiques en transmission et en émission pour les deux planètes et avons comparé les signatures spectrales correspondant au sous-réseau azoté utilisé. Ces résultats ont fait l'objet d'un article dans *Astronomy & Astrophysics*, (Venot et al., 2012, présenté à la fin du Chapitre), et d'un chapitre de livre (Venot et al., 2013a). A l'heure actuelle, nous ne savons pas quelle est la composition élémentaire de ces Jupiters Chauds. Il est possible que leurs atmosphères n'aient pas un rapport C/O solaire, mais un rapport plus grand. Pour finir, nous avons donc modélisé l'atmosphère de HD 189733b et HD 209458b avec un rapport C/O = 1, ce qui est plus grand que ce que nous utilisons dans le reste de l'étude. Nous avons regardé comment sont modifiés les abondances des espèces et les spectres synthétiques de ces planètes. Pour cette dernière étude, nous avons comparé les résultats obtenus avec la base C₀-C₂-N et la base C₀-C₆-N.

3.1 Propriétés des deux systèmes planétaires

Les propriétés physiques de HD 209458b sont tirés de Rowe et al. (2008). Elles sont présentées dans la table 3.1 avec quelques propriétés de l'étoile hôte HD 209458 (Schneider et al., 2011). Les caractéristiques physiques de HD 189733b et HD 189733 proviennent de Southworth (2008, 2010) et Schneider et al. (2011).

TABLE 3.1 – Propriétés des systèmes HD 209458 and HD 189733

	HD 209458	HD 189733
Distance Soleil-Etoile (pc)	47	19.3
Distance Planète-Etoile (AU)	0.047	0.03142
$M_p(M_{Jup})$	0.69 ± 0.01	1.150 ± 0.028
$R_p(R_{Jup})$	1.339 ± 0.002	1.151 ± 0.036
$\rho_p(\rho_{Jupiter})$	0.26 ± 0.04	0.755 ± 0.066
$g_0(\text{m.s}^{-2})$	9.54 ± 0.69	21.5 ± 1.2
P_{orbit} (jours)	3.5247489(2)	2.21857578(80)
$M_\star(M_\odot)$	1.083 ± 0.005	0.840 ± 0.030
$R_\star(R_\odot)$	1.118 ± 0.002	0.752 ± 0.023
Type spectral	G0 V	K1 V - K2 V
T_{eff} (K)	6075 ± 33	4980 ± 200
[Fe]/[H]	0.02 ± 0.05	-0.03 ± 0.04
$\log g_A(\text{cm.s}^{-1})$	4.368 ± 0.005	4.610 ± 0.026

NOTE. – L'incertitude de 1σ sur P_{orbit} est donnée entre parenthèses

3.1.1 Pression, température et diffusion turbulente

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de M11, nous avons utilisé les mêmes profils de température (figure 3.1) et de diffusion turbulente (figure 3.2). Les profils thermiques sont issus de GCM (General Circulation Model - modèle climatique 3D) de Showman et al. (2009) pour une composition solaire de l'atmosphère. Il s'agit de profils moyen de l'hémisphère jour. Pour HD 189733b, ce profil est calculé en pondérant par l'aire projetée de l'hémisphère jour, ce qui représente mieux le disque apparent de la planète lors du transit secondaire. D'autres profils thermiques existent pour ces planètes (Swain et al., 2009a; Madhusudhan and Seager, 2009). La dispersion que l'on trouve entre tous les profils nominaux est d'environ 300 K. Cependant, aucun profil n'a montré qu'il était meilleur qu'un autre.

Avec les profils utilisés, on voit que HD 189733b est globalement plus froide que HD 209458b. Dans la zone où la thermochimie domine (le bas de l'atmosphère), il y a une différence d'environ 300 K entre les deux profils. Dans la zone où la photochimie domine (la haute atmosphère), la différence de température peut atteindre 1000 K.

Les profils de diffusion turbulente sont aussi issus du GCM de Showman et al. (2009). Ils ont été déterminés en appliquant la formule : $K(z) = \sqrt{w(z)^2} \times H$. Il s'agit de prendre la vitesse moyenne horizontale et de la multiplier par la hauteur d'échelle. Cette façon de calculer une vitesse verticale ne garantit pas de reproduire correctement les effets du mélange vertical et est assez discutée. Vivien Parmentier a montré qu'en mettant des tra-

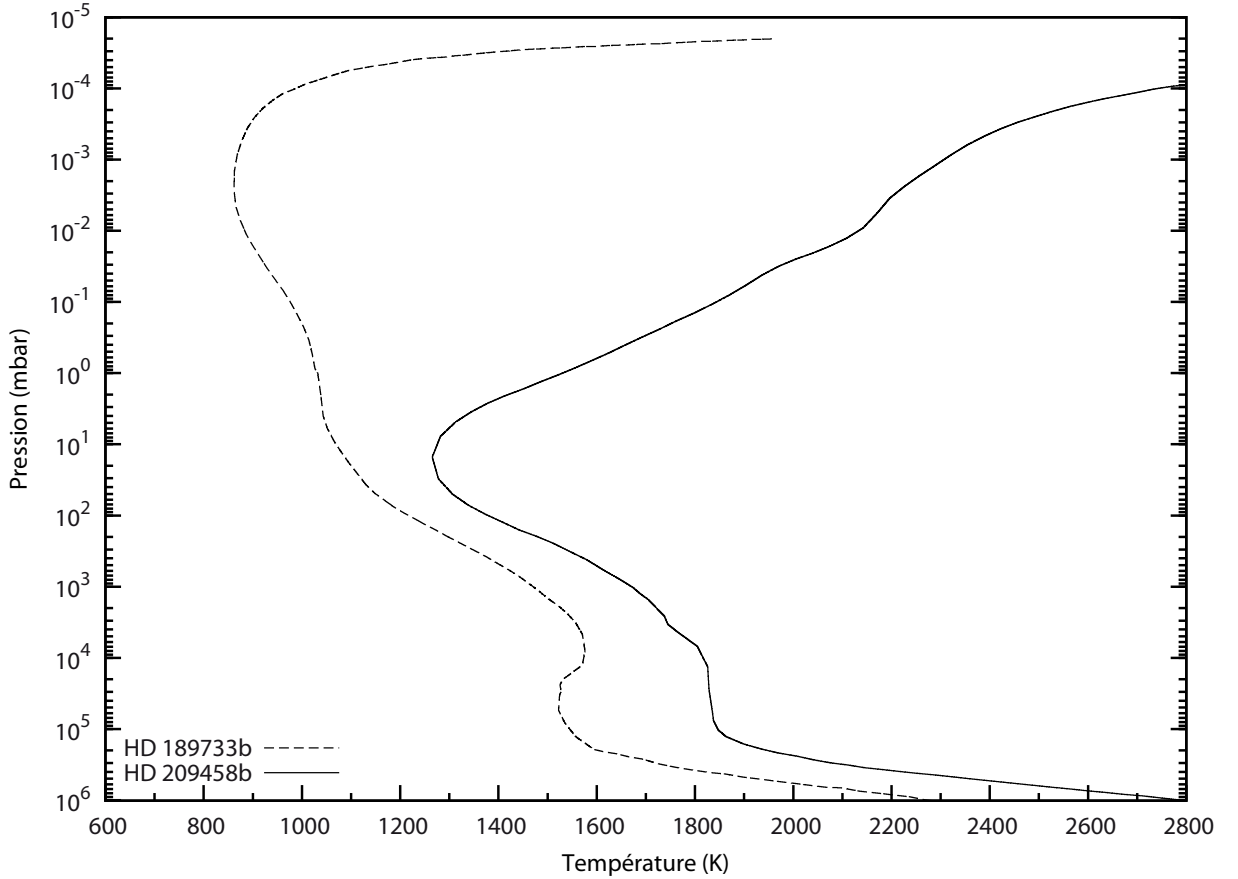


FIGURE 3.1 – Profils thermiques de HD 189733b et HD 209458b (tirés de Moses et al. 2011).

ceurs passifs dans l’atmosphère du même GCM, il trouve un profil de diffusion turbulente plus faible de deux ordres de grandeurs qu’avec la méthode des vitesses moyennes (communication privée). Cependant, nous choisissons d’utiliser les mêmes profils que M11 afin de pouvoir comparer nos résultats aux leurs. Pour des pressions inférieures à 100 bars, il s’agit de la zone convective, où les mouvements sont causés par la différence de température entre les niveaux de pressions. Pour la zone adiabatique, située dans la basse atmosphère, la valeur $K(z) = 10^{10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a été estimée d’après Stone (1976).

3.1.2 Abondances initiales

Il n’existe pas encore de contrainte sur l’abondance élémentaire de l’atmosphère des Jupiters Chauds. C’est un paramètre libre que nous pouvons faire varier dans notre modèle. Pour pouvoir comparer nos résultats à M11, nous avons supposé pour les deux planètes une composition élémentaire protosolaire avec une déplétion en oxygène de 20% (Lodders and Palme, 2009), ce qui suppose qu’une partie de l’oxygène du disque protoplanétaire dans lequel ce sont formées ces planètes a été séquestrée sous forme de silicates et de métaux dans leur atmosphère profonde (Lodders, 2004). En effet, on suppose que l’intérieur des Jupiters Chauds est constitué comme l’intérieur de Jupiter : des couches de nuages de composés réfractaires, surmontées de nuages de silice et de fer. Ces nuages contiennent une partie de l’oxygène de l’atmosphère qui a ainsi été séquestrée et ne se trouve plus dans la partie supérieure de l’atmosphère. Avec une telle déplétion en oxygène, le rapport

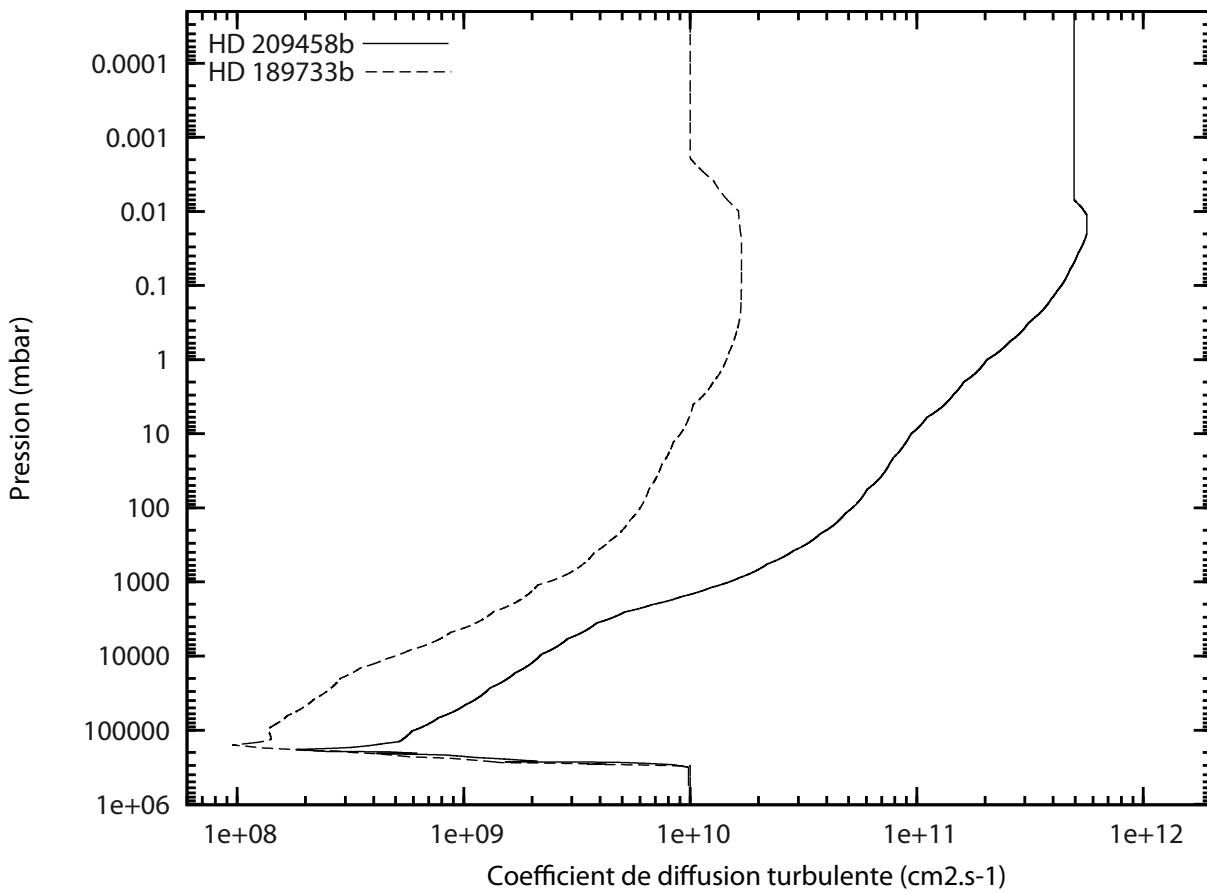


FIGURE 3.2 – Profils du coefficient de diffusion turbulente de HD 189733b et HD 209458b (tirés de Moses et al. 2011).

C/O est plus élevé ($C/O = 0.57$) que dans le cas des abondances protosolaires classiques ($C/O = 0.45$). Les abondances utilisées se trouvent dans la table 3.2

	Abondances protosolaires	Abondances protosolaires - 20% d'O
H	0.910849	0.910950
He	0.08827	0.0882812
C	2.52857×10^{-4}	2.52885×10^{-4}
O	5.52136×10^{-4}	4.41758×10^{-4}
N	7.45560×10^{-5}	7.45642×10^{-5}

TABLE 3.2 – Abondances élémentaires solaire (à gauche) et avec une déplétion de 20% en oxygène (à droite).

Comme condition initiale de notre modèle dépendant du temps, nous prenons les abondances à l'équilibre thermodynamique pour tous les composés et pour chaque niveau de l'atmosphère. Nous les avons calculées avec le code TECA (voir Chapitre 1) et sont présentées sur la figure 3.4. Partir de l'équilibre thermodynamique, au lieu d'abondances élémentaires réparties dans 5 espèces seulement (H_2 , He, CO_2 , CH_4 et N_2 par exemple), nous fait gagner beaucoup de temps de calcul, sans modifier les résultats.

Dans les deux cas, l'atmosphère est dominée par du dihydrogène, H_2 , et de l'hélium, He. La haute atmosphère de HD 209458b est beaucoup plus chaude que HD 189733b : à 10^{-4}

mbar, la température est de 2800K pour la première et seulement 1000 K pour la deuxième (figure 3.1). Par conséquent, à cause de la haute température (et de la faible pression), H_2 est dissocié en deux atomes d'hydrogène. La haute atmosphère de HD 209458b (pour des pressions plus faibles que 2×10^{-2} mbar) est donc dominée par l'hydrogène atomique et l'hélium. Pour HD 189733b, H devient dominant à 10^{-5} mbar, à la limite de la zone que l'on modélise. Pour les deux Jupiters Chauds, le monoxyde de carbone, CO, est le principal réservoir d'oxygène et aussi de carbone dans presque toute l'atmosphère. Pour les régions très denses (~ 100 bars pour HD 209458b et ~ 10 bars pour HD 189733b), H_2O devient le réservoir d'oxygène et CH_4 celui du carbone. L'azote est quant à lui principalement contenu dans N_2 . L'ammoniac, NH_3 , devient quant à lui le réservoir principal d'azote pour les pressions supérieures à 200 bars dans l'atmosphère de HD 189733b et pour les pressions supérieures à 1000 bars dans HD 209458b.

3.1.3 Irradiance spectrale

Comme on peut le voir dans la table 3.1, HD 209458 est une étoile de type et d'âge similaire au Soleil (type G2 pour le Soleil). Nous avons donc utilisé le spectre d'irradiance UV du Soleil pour simuler le flux émis par cette étoile vers HD 209458b.

L'étoile HD 189733 est de type spectral K1 - K2. Ignasi Ribas (Institut de Ciències de l'Espai, Barcelone, Espagne) nous a fourni un spectre UV correspondant au type et à l'âge de cette étoile. Ce spectre est un assemblage de plusieurs données. De 90 à 330 nm, ce sont des observations effectuées avec le *Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer* et le *Hubble Space Telescope*, de l'étoile ϵ Eridani. Cette étoile est une jumelle de HD 189733. Elles ont le même type spectral, le même âge et la même métallicité. On peut donc utiliser le spectre de l'une pour modéliser l'autre. Entre 0,5 et 90 nm, nous avons utilisé la base de données X-exoplanets du CAB (Sanz-Forcada et al., 2011). A partir d'observations spectrales dans les rayons X, cette base fournit des modèles d'émission XUV de nombreuses étoiles possédant des exoplanètes, grâce à des modèles coronaux. Pour des longueurs d'onde plus grandes que 330 nm, nous avons utilisé un spectre synthétique calculé avec le code d'atmosphère stellaire Phoenix (Hauschildt et al., 1999) pour les valeurs de T_{eff} , g_A et $[Fe]/[H]$ de HD189733. Le spectre UV que nous avons utilisé pour cette étoile est légèrement différent de celui utilisé par M11. Afin de vérifier que cela n'engendrait pas d'importantes différences, nous avons reproduit également le spectre que M11 a utilisé et nous avons fait des simulations avec notre modèle. Nous trouvons de légères différences entre les résultats obtenus avec les deux spectres. La figure 3.3 présente les spectres utilisés pour les deux Jupiters Chauds. Il s'agit des flux reçus à la distance orbitale des planètes et divisés par 2 car seulement les côtés jours sont éclairés. Les principales différences entre les deux flux se situent entre 100 et 330 nm. Dans cette gamme de longueurs d'onde, le flux UV reçu HD 189733b est plus faible que celui reçu par HD 209458b d'environ 2 ordres de grandeurs. Pour des longueurs d'onde plus faibles et plus grandes, les deux flux sont du même ordre de grandeur. Les espèces absorbant dans cette gamme de longueurs d'onde (OH , H_2O , NH_3 et C_2N_2 par exemple) peuvent avoir des comportements différents dans les deux atmosphères en raison de cette différence de flux incident. Les sections efficaces d'absorption de ces espèces se trouvent en Annexe B.

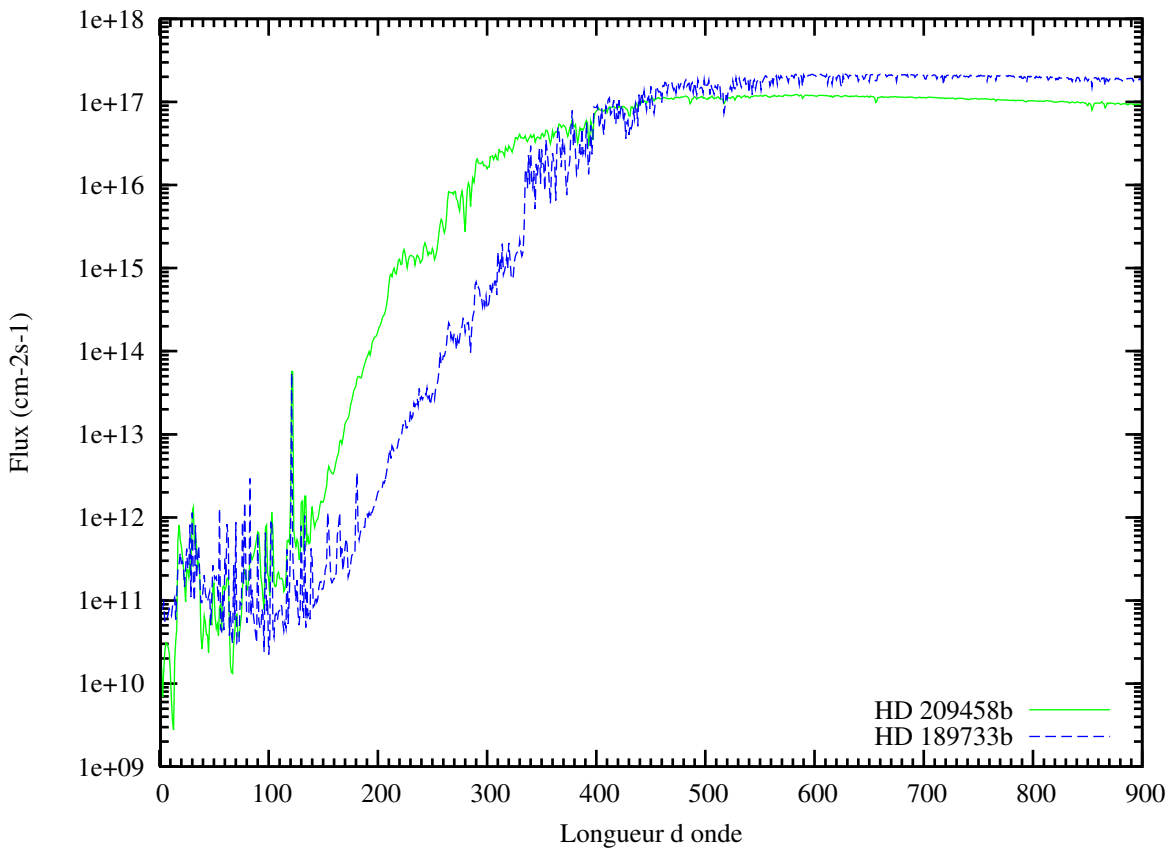


FIGURE 3.3 – Flux stellaire reçu en haut de l’atmosphère par HD 209458b (en vert) et HD 189733b (en bleu), moyenné sur le côté jour. Le flux de HD 209458b correspond au flux solaire, et le flux de HD 189733b correspond à celui d’ ϵ Eridani, complété par des données de Sanz-Forcada et al. (2011) et Hauschildt et al. (1999).

3.2 Résultats nominaux

Cette partie présente les résultats obtenus avec notre modèle lorsque nous utilisons le schéma chimique nominal, présenté dans le Chapitre 2.

3.2.1 Reproduction de l’équilibre thermodynamique

La première chose que nous avons faite a été de vérifier que notre modèle cinétique reproduisait bien l’équilibre thermodynamique, lorsqu’on ne mettait pas de transport vertical, ni de photodissociation. Comme nous le voyons sur la figure 3.4, nous obtenons de très faibles différences, de l’ordre de quelques pour cent, comme avec le modèle 0D (voir paragraphe 1.12). Ces différences proviennent des erreurs numériques ainsi que des 3 réactions réversibles dont le rapport des taux directs et indirects ne donne pas strictement la constante d’équilibre. Ces différences sont si faibles qu’elles ne sont pas visibles sur les graphes en échelle logarithmique que nous traçons.

3.2.2 Composition atmosphérique à l’état stationnaire

Nous avons ensuite inclus du transport vertical et les processus de photodissociation. L’état stationnaire obtenu pour les deux planètes est présenté en couleur sur la figure 3.5.

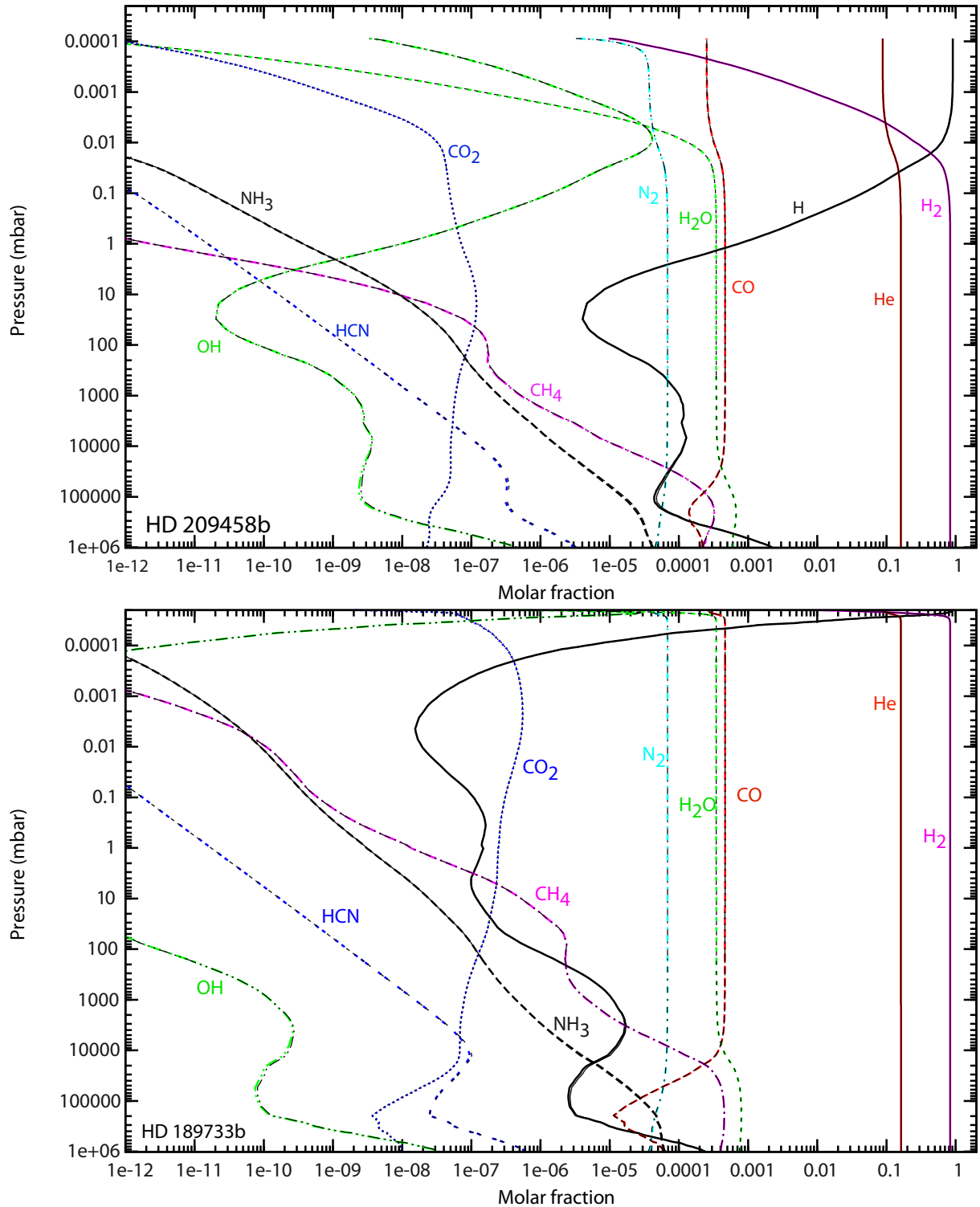


FIGURE 3.4 – Composition à l'état stationnaire de HD 209458b (haut) et HD 189733b (bas) calculée avec le modèle nominal sans transport ni photodissociation (couleur). On compare ces résultats à l'équilibre thermodynamique qui est tracé en fin trait noir. On voit que les deux se superposent très bien. Notre réseau cinétique reproduit l'équilibre thermodynamique.

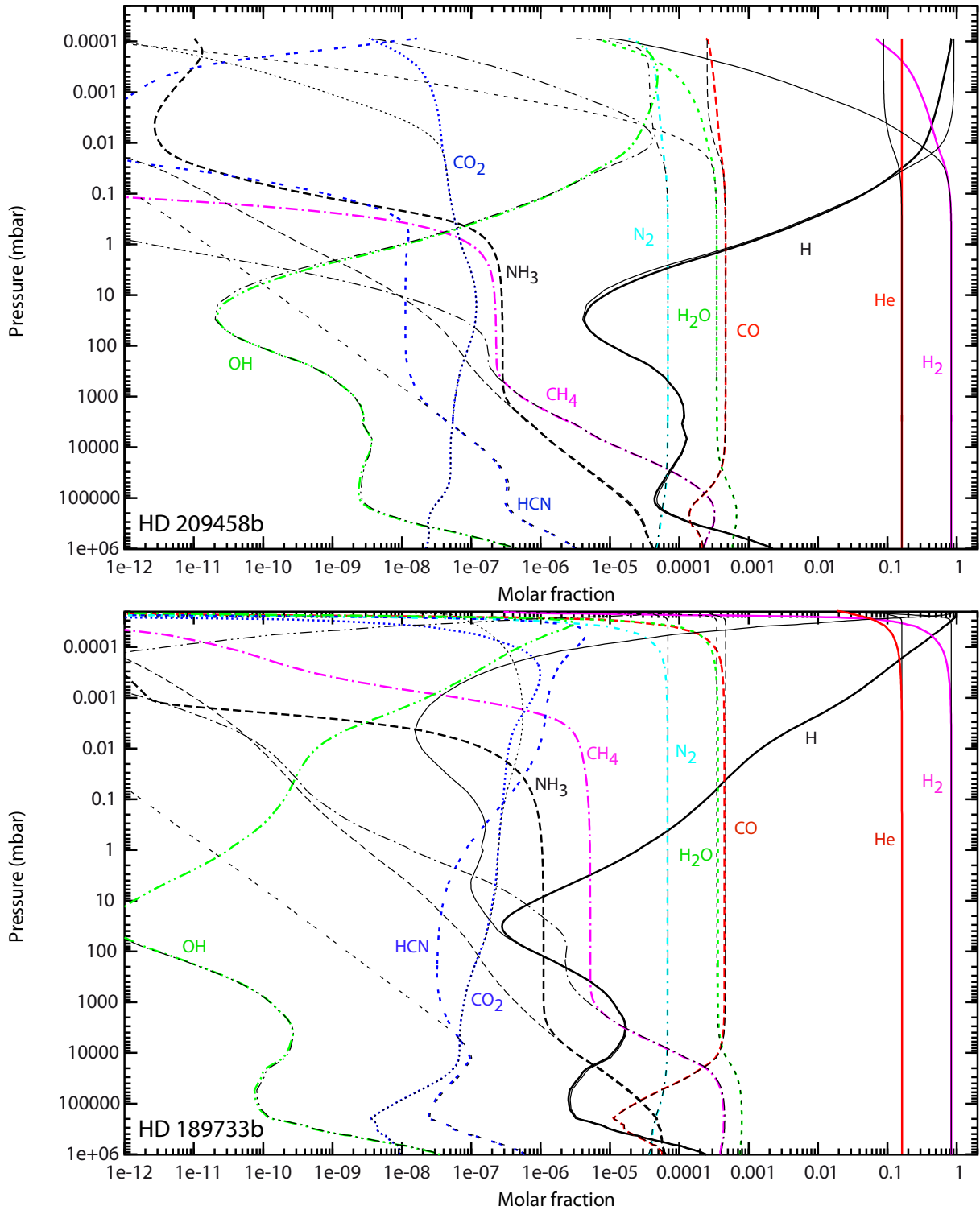


FIGURE 3.5 – Composition à l'état stationnaire de HD 209458b (haut) et HD 189733b (bas) calculée avec le modèle nominal (couleur). On compare ces résultats à l'équilibre thermodynamique qui est tracé en fin trait noir. On remarque l'influence du transport et de la photodissociation.

Nous avons superposé l'équilibre thermodynamique en fin trait noir. Nous voyons que le bas de l'atmosphère, c'est-à-dire pour des pressions plus grandes que 1 bar et 5 bars respectivement pour HD 209458b et HD 189733b, reste à l'équilibre thermodynamique. Un peu plus haut, pour des pressions plus faibles, les abondances de certaines espèces s'écartent de l'équilibre thermodynamique. Cet écart est dû au transport vertical et aux photodissociations qui sont des processus hors-équilibre.

3.2.3 Influence des photodissociations et du transport vertical

Le transport vertical regroupe la diffusion turbulente et la diffusion moléculaire. Comme on peut le voir sur la figure 3.6, pour les deux planètes l'homopause, indiquée par l'intersection entre les deux courbes, se situe au-dessus du niveau de pression de 10^{-5} mbar, ce qui est au-dessus de la zone d'atmosphère modélisée. Pour HD 209458b, il y a plus d'un facteur 100 entre les deux processus de diffusion, par conséquent, la diffusion moléculaire n'affecte pas les résultats obtenus. Pour HD 189733b, il y a moins d'un facteur 10 entre les deux, donc la diffusion moléculaire a une faible influence sur l'abondance des espèces.

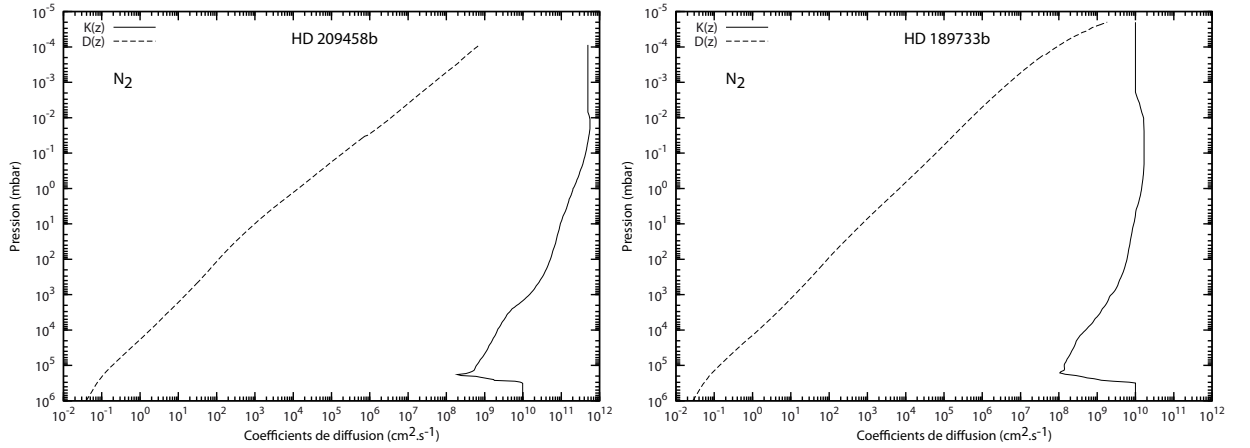


FIGURE 3.6 – Profils des coefficients de diffusion turbulente et de diffusion moléculaire pour le diazote dans l'atmosphère de HD 209458b et HD 189733b.

La figure 3.5 montre la composition à l'état stationnaire de l'atmosphère de HD 209458b et HD 189733b, avec du transport vertical et des photodissociations. Pour les résultats présentés dans la figure 3.7, les photodissociations ont été supprimées. On voit clairement pour HD 189733b que la composition de l'atmosphère est différente lorsque les photodissociations sont supprimées. Pour HD 209458b, les effets de la photochimie sont beaucoup moins marqués. Pour mieux apprécier ces effets sur quelques espèces abondantes, nous avons tracé sur un même graphe le profil d'abondance obtenu avec un modèle cinétique avec photodissociations, sans photodissociation et avec le modèle d'équilibre thermodynamique TECA. Les figures 3.8, 3.9 et 3.10 nous permettent donc de voir clairement, espèce par espèce, l'influence des photolyses et du transport vertical sur la composition de l'atmosphère.

Définition de la trempe

Le phénomène de trempe (*quenching* en anglais) est caractéristique des atmosphères dans lesquelles le transport est plus rapide que la chimie. Dans le bas de l'atmosphère, les

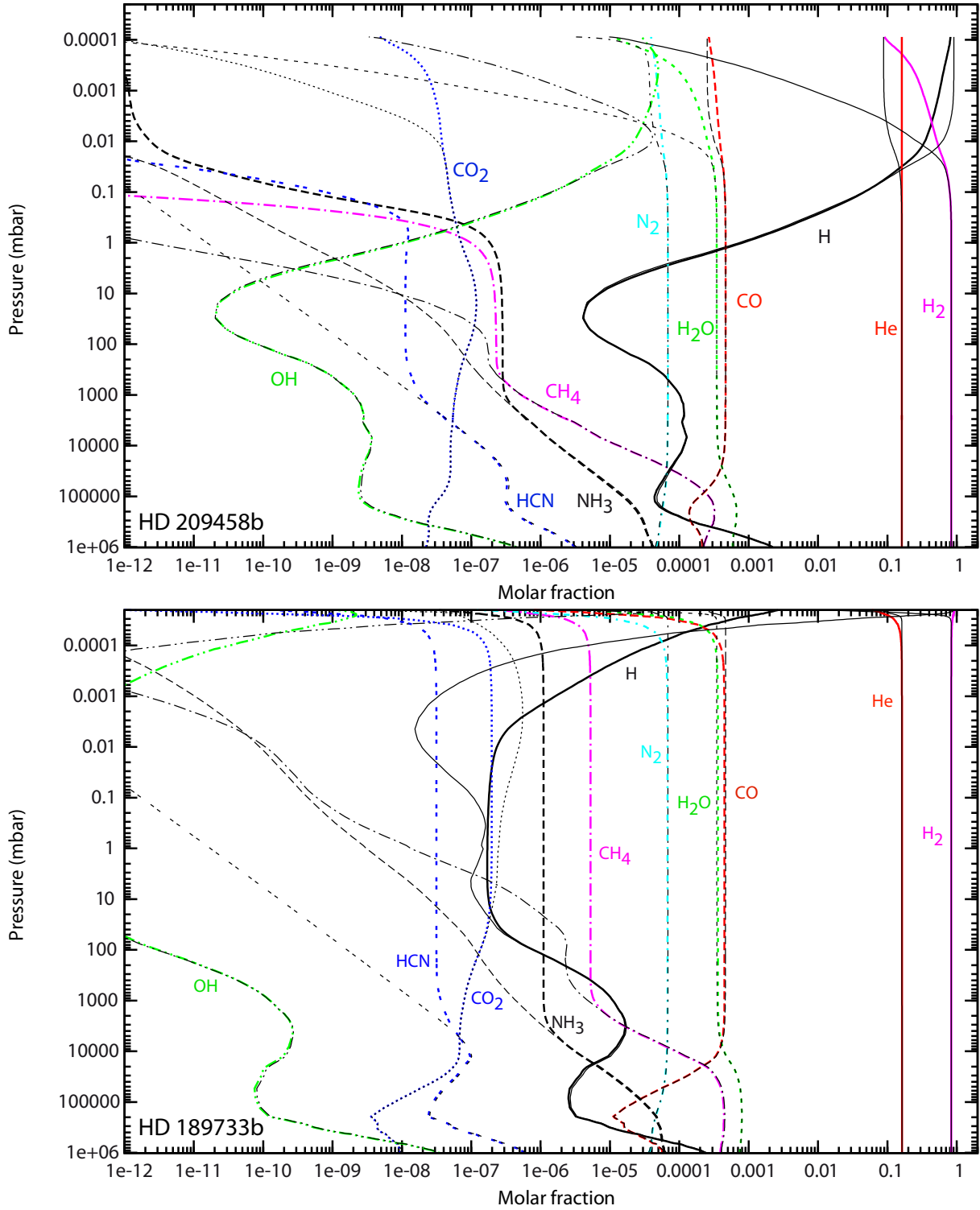


FIGURE 3.7 – Composition à l'état stationnaire de HD 209458b (haut) et HD 189733b (bas) calculée avec notre modèle nominal sans photodissociation (lignes colorées), comparée à l'équilibre thermodynamique (lignes noires fines).

temps caractéristiques chimiques, τ_{chim} , sont très courts, les espèces sont à leur abondance d'équilibre thermodynamique. En remontant vers des pressions et des températures plus faibles, le temps caractéristique chimique de certaines espèces devient plus long que le temps dynamique, τ_{dyn} . Ces espèces sont alors transportées vers le haut de l'atmosphère en gardant l'abondance qu'elles avaient au niveau de la trempe, c'est-à-dire le dernier niveau où $\tau_{chim} < \tau_{dyn}$. Lorsque les processus chimiques redeviennent importants (à cause des photodissociations ou si la température redevient grande par exemple), ils ne sont plus gommés par le transport. Les espèces voient donc leur abondance changer par rapport à la valeur de la trempe.

HD209458b

Pour HD 209458b, on peut voir sur les figures 3.7, 3.8 et 3.9 que le transport vertical trempe les abondances de NH_3 et HCN à 1 bar aux valeurs respectives de 3×10^{-7} et 10^{-8} , et CH_4 à 400 mbar avec pour abondance 2×10^{-7} . Ces espèces sont transportées jusqu'au niveau où la pression est de ~ 1 mbar. Cependant la température augmente avec l'altitude quand on arrive à ces pressions, et les réactions chimiques l'emportent à nouveau sur le transport. Ces espèces tendent alors à revenir vers leurs valeurs d'équilibre et leurs abondances diminuent. Pour les autres molécules, comme H_2 , H , OH , H_2O et CO_2 , les figures 3.8 et 3.10 montrent qu'à l'équilibre thermodynamique, il y a une variation assez raide de la composition, correspondant au fort gradient de température qu'il y a dans la haute atmosphère. Cette variation est lissée par le transport vertical.

Bien que HD 209458b reçoive un flux UV plus important que HD 189733b entre 100 et 330 nm (voir figure 3.3), les photons UV ont peu d'effet sur la composition de l'atmosphère de HD 209458b. Ceci est dû au fait que la température dans l'atmosphère de HD 209458b est très élevée. Les temps caractéristiques chimiques sont beaucoup plus courts que le temps de vie des espèces détruites par photolyse. Par conséquent, dans l'atmosphère de HD 209458b la cinétique domine par rapport aux photodissociations, même à haute altitude. Pour la plupart des molécules, on ne voit pas de différences entre les cas avec et sans photodissociations. On note toutefois une faible influence de la photochimie sur les abondances de HCN et NH_3 qui augmentent au dessus du niveau 0,01 mbar par rapport à leur valeur sans photolyse. La réaction ayant le plus fort taux de production de NH_3 est la même dans les deux cas :



Seulement, dans le cas sans photodissociation il y a un petit peu plus de H_2 , donc la réaction produit plus de NH_3 . Pour HCN , la réaction qui a le plus fort taux de production dans la haute atmosphère (pour des pressions inférieures à 1 bar) est la même dans les cas avec et sans photodissociations. Il s'agit de :



Lorsqu'il y a des photodissociations, CN est produit par la photolyse de HCN et est donc plus abondant dans la haute atmosphère que dans le cas sans photodissociation. La réaction R871 a alors un taux de production plus élevé. Cela explique pourquoi HCN est plus abondant lorsqu'il y a des photodissociations.

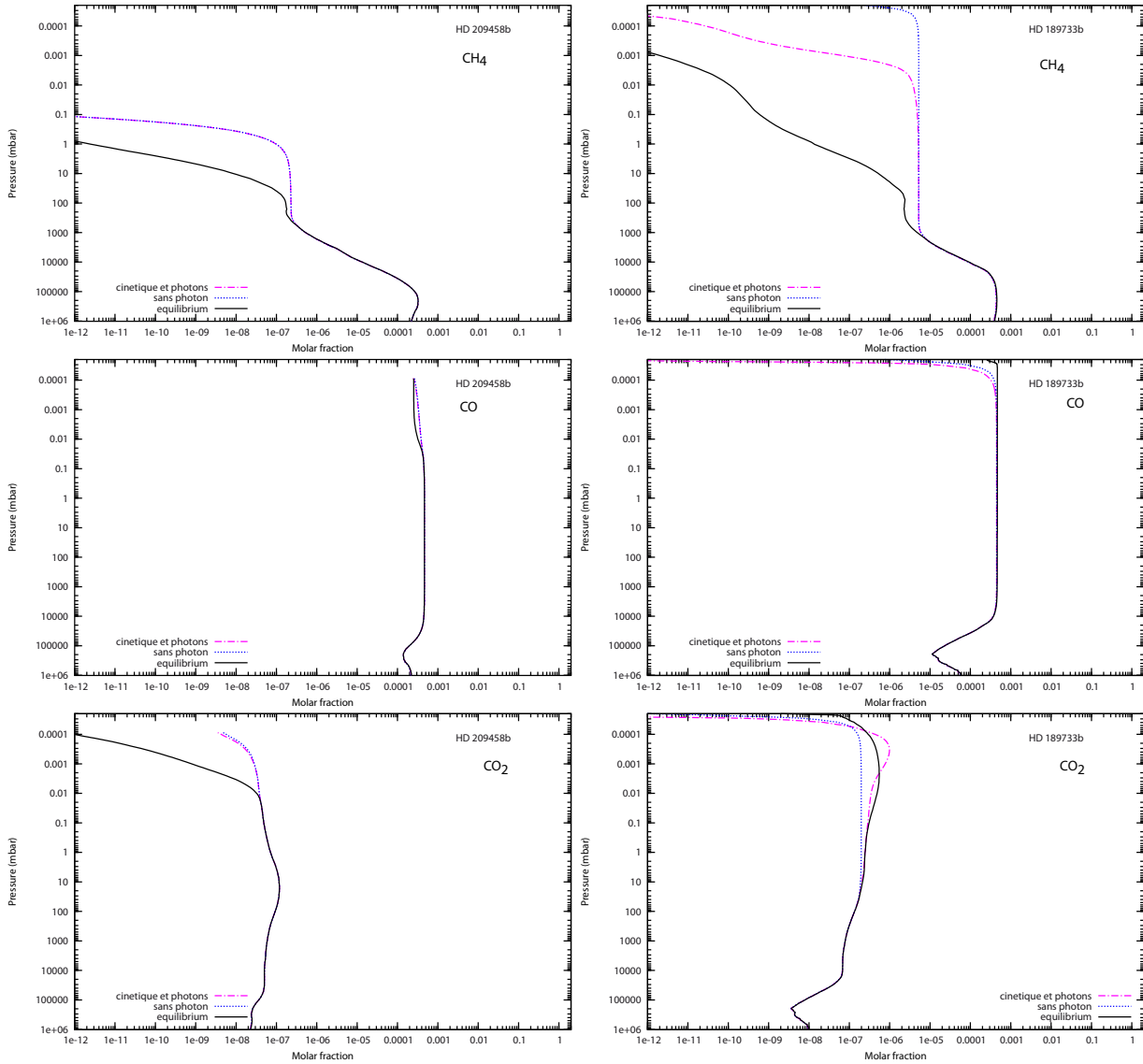


FIGURE 3.8 — Composition atmosphérique à l'état stationnaire de HD 209458b (gauche) et HD 189733b (droite) calculée avec notre modèle nominal (trait point rose) comparé au cas sans photodissociation (pointillé bleu) et à l'équilibre thermodynamique (trait plein noir) pour les principales espèces carbonées.

HD189733b

Comme le montre la figure 3.7, pour cette planète, le phénomène de trempe verticale a un effet sur une plus grande partie de l'atmosphère. NH_3 et HCN sont trempés à 5 bar, avec des abondances respectives de 10^{-6} et 3×10^{-8} . CH_4 est trempé à 1 bar avec une abondance de 5×10^{-6} , H à 40 mbar, avec $\sim 2 \times 10^{-7}$ et CO_2 à 20 mbar avec 2×10^{-7} . La trempe contamine la composition de l'atmosphère jusqu'à des pressions très faibles (10^{-4} mbar).

La température de HD 189733b est plus faible que celle de HD 209458b. Par conséquent la cinétique est moins rapide que dans le cas précédent, et les photodissociations ont cette fois une influence sur la chimie de HD 189733b. Les photodissociations affectent la composition de l'atmosphère à partir des faibles pressions jusqu'à des pressions de l'ordre

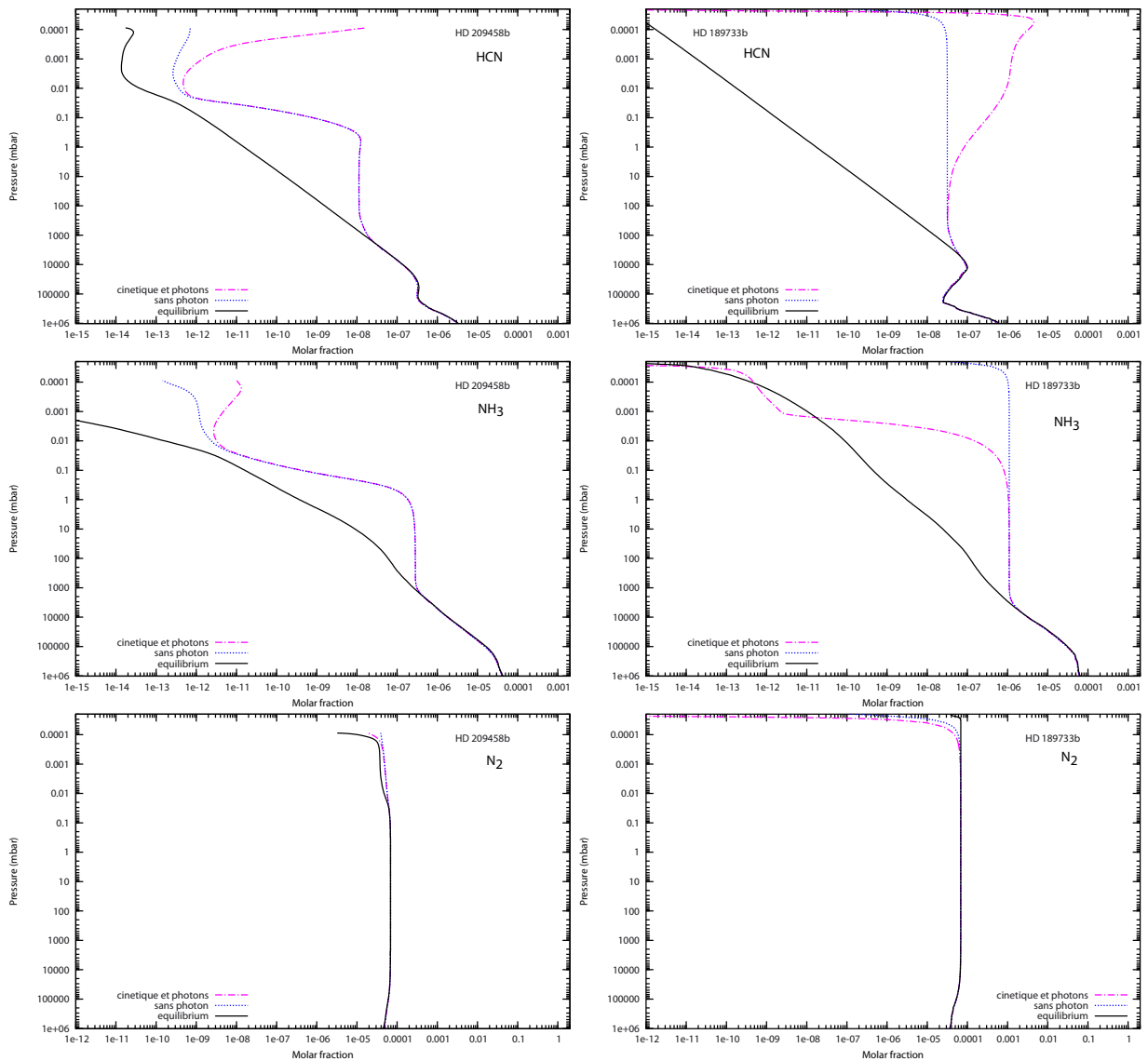


FIGURE 3.9 — Composition atmosphérique à l'état stationnaire de HD 209458b (gauche) et HD 189733b (droite) calculée avec notre modèle nominal (trait point rose) comparé au cas sans photodissociation (pointillé bleu) et à l'équilibre thermodynamique (trait plein noir) pour les principales espèces azotées.

de 10 mbar. Cet effet est particulièrement perceptible pour H et OH qui voient leur abondance considérablement augmenter dans la haute atmosphère, comme on peut le voir sur les figures 3.7 et 3.10. CH_4 est photodissocié dans le haut de l'atmosphère et voit donc son abondance diminuer par rapport à un cas sans photodissociation du haut de l'atmosphère jusqu'à environ 0,01 mbar.

Il est intéressant de constater que la quantité de CO_2 augmente dans le haut de l'atmosphère lorsqu'il y a des photodissociations. Il y a un pic de production autour de 3×10^{-4} mbar. Comme on le verra dans le paragraphe 3.2.4, CO_2 est produit par



dont le taux de production est plus important lorsqu'il y a des photolyses, car OH devient alors plus abondante.

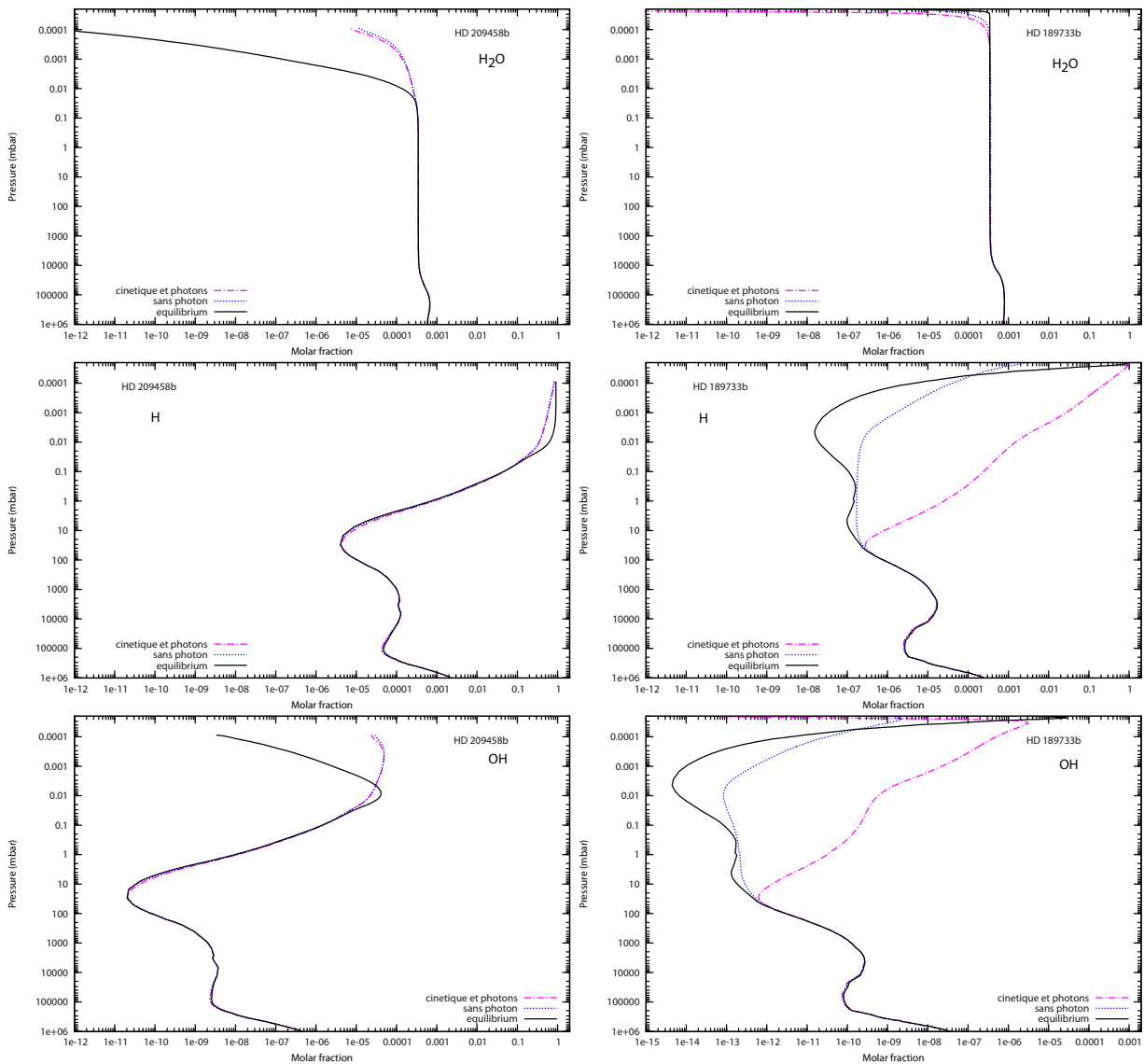


FIGURE 3.10 – Composition atmosphérique à l'état stationnaire de HD 209458b (gauche) et HD 189733b (droite) calculée avec notre modèle nominal (trait point rose) comparé au cas sans photodissociation (pointillé bleu) et à l'équilibre thermodynamique (trait plein noir) pour les principales espèces hydrogénées.

Il en va de même pour HCN qui est deux fois plus abondant autour de 5×10^{-5} mbar dans le cas avec photodissociation que dans le cas sans. Nous tenterons d'expliquer ce phénomène dans le paragraphe 3.2.4. Le diazote formé par la photolyse de HCN, pourrait réagir avec le dihydrogène pour former à nouveau du cyanure d'hydrogène.

Les photons influencent l'abondance de NH_3 jusqu'à 0,4 mbar. Cette espèce est en effet détruite pour des pressions inférieures. On remarque qu'entre 10^{-3} et 10^{-4} mbar, NH_3 est moins détruit. La pente avec laquelle l'abondance de NH_3 diminue est beaucoup moins raide entre ces deux pressions.

Les profils d'abondances de H_2O , H_2 , N_2 et CO ne sont que peu modifiés lorsqu'on considère les photons. Ces espèces sont photodissociées dans la haute atmosphère. Leurs abondances diminuent pour les faibles pressions ($\sim 10^{-4}$ mbar) mais le reste de leurs profils n'est pas affecté.

3.2.4 Processus de production et de perte chimique dans HD189733b

Nous avons vu dans le paragraphe précédent l'influence des photodissociations et du transport sur la composition atmosphérique de HD 189733b et HD 209458b. Cette dernière planète étant peu sensible aux photodissociations, nous allons nous focaliser sur HD 189733b et regarder l'importance qu'ont ces photodissociations par rapport aux taux de production et de perte totaux des espèces les plus abondantes de son atmosphère. Nous montrons les taux de production au début de la simulation en partant de l'équilibre thermodynamique et en fin de simulation, lorsque la composition atmosphérique est à l'état stationnaire. Nous voyons ainsi que les réactions qui dominent la production ou la perte d'une espèce ne sont pas toujours les mêmes au cours du temps. Dans cette partie nous nous intéressons uniquement à l'influence des photodissociations par rapport aux autres réactions, nous ne cherchons pas à trouver des voies de formation pour expliquer en détails l'abondance d'une espèce. Nous parlons du problème des mécanismes de production dans le paragraphe 3.5.

Hydrogène (H)

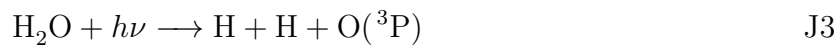
Comme nous l'avons dit au paragraphe 3.2.3, le profil d'abondance de H est très influencé par les photodissociations. On peut voir sur la figure 3.11 que pour les pressions inférieures à 2×10^{-5} mbar, H est produit par la photolyse de H_2 :



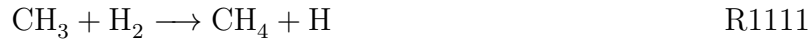
qui représente 42% du taux de production total. 57.5% sont dus à la réaction



L'oxygène $O(^3P)$ provient de la photodissociation de H_2O . Sous ce niveau, pour des pressions comprises entre 3×10^{-5} mbar et 0.1 mbar, H est produit par les photodissociations de H_2O :



A 10^{-3} mbar, J1 participe à 72% de la production totale de H et J3 à 27 %, étant donné que cette photodissociation fournit deux atomes d'hydrogène. A partir de 0.1 mbar et jusqu'au bas de l'atmosphère, les réactions qui ont le plus fort taux de production d'hydrogène sont



et



A l'état stationnaire, la photodissociation J10 est la seule à jouer un rôle important dans le haut de l'atmosphère. Les autres réactions ayant un fort taux de production sont les mêmes qu'à l'équilibre thermodynamique, R183, R207 et R1111, ainsi que



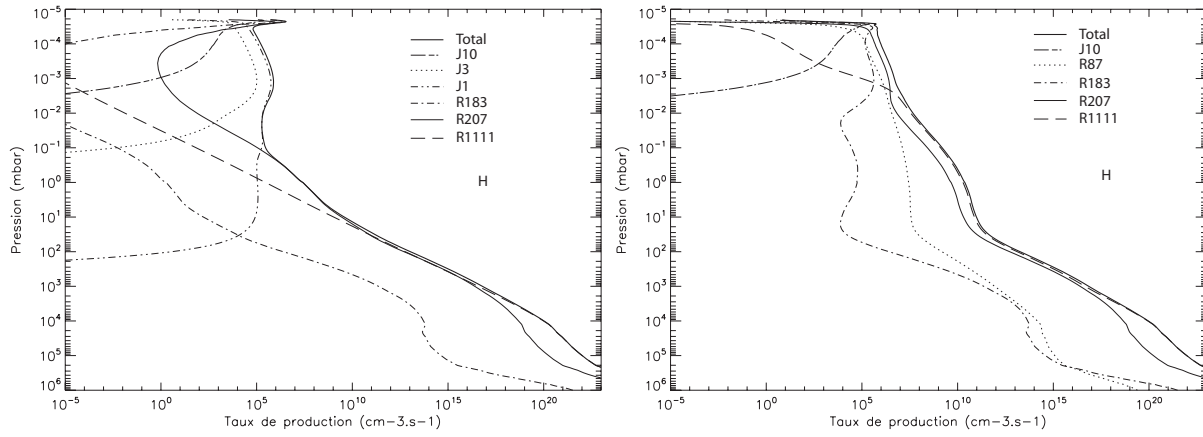


FIGURE 3.11 – Principales réactions responsables de la production de l’hydrogène dans l’atmosphère de HD 189733b à l’équilibre thermodynamique (gauche) et l’état stationnaire (droite).

Radical hydroxyle (OH)

Le profil d’abondance de OH suit celui de H et augmente pour des pressions plus faibles que 10 mbar. En regardant les réactions responsables de la formation de OH sur la figure 3.12, on comprend pourquoi. Au dessus de 4×10^{-5} mbar, OH est principalement

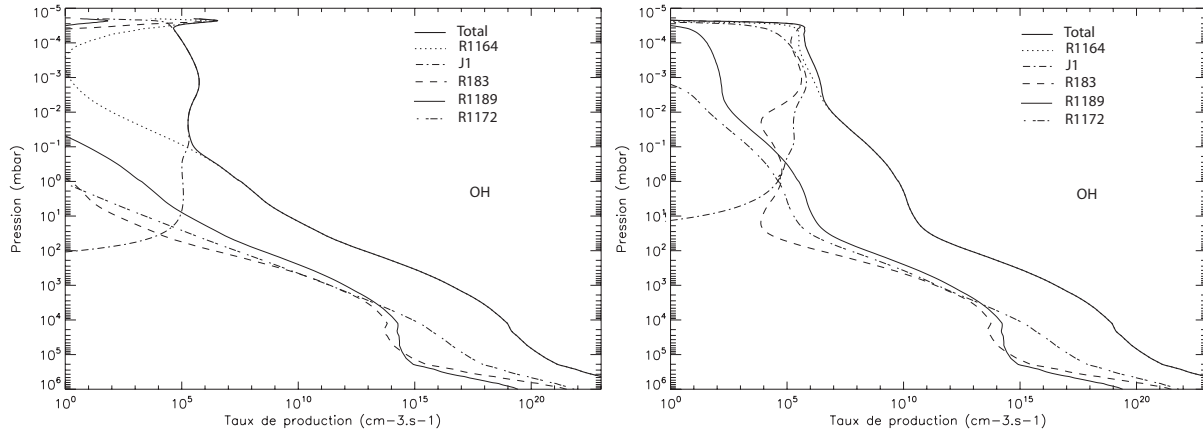


FIGURE 3.12 – Principales réactions responsables de la production de OH dans l’atmosphère de HD 189733b à l’équilibre thermodynamique (gauche) et l’état stationnaire (droite).

produit par la réaction R183. Entre 4×10^{-5} et 0.1 mbar la réaction qui produit le plus OH est la photodissociation J1. Ces deux réactions sont celles qui produisent principalement H dans la haute atmosphère. Pour les pressions plus élevées, la réaction produisant OH à 99.9% est



La production de OH étant liée à la quantité de H, il est normal que H et OH aient des profils d’abondance qui évoluent de la même manière.

A l’état stationnaire, la photolyse J1 n’est plus la principale réaction produisant OH dans la gamme $[4 \times 10^{-5} - 0.1]$ mbar. A 3×10^{-4} mbar, elle ne représente que 31% de la production totale de OH. A ce niveau de pression, la réaction R1164 représente 43.5% de

la production totale. Pour le bas de l'atmosphère, la réaction R1164 est celle qui domine la production à 99.9%.

Méthane (CH_4)

CH_4 est détruit pour des pressions plus faibles que 0.01 mbar lorsqu'il y a des photodissociations. Nous voyons sur la figure 3.13, qu'au début de la simulation, lorsqu'on part de l'équilibre thermodynamique, les deux réactions de photodissociation



dominent la destruction du méthane dans cette gamme de pressions. A 10^{-3} mbar, elles représentent, respectivement, 44.6% et 45.5% du taux total de perte.

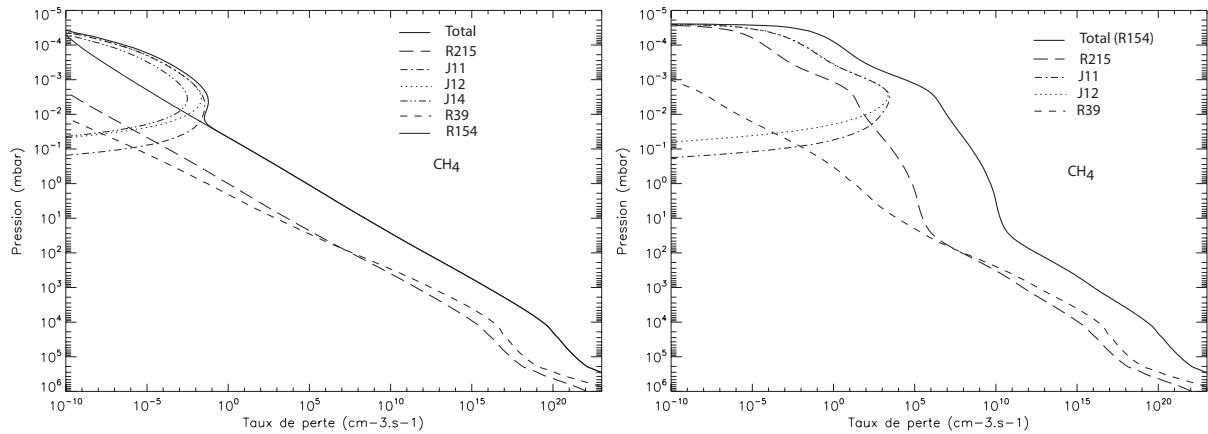


FIGURE 3.13 – Principales réactions détruisant le méthane dans l'atmosphère de HD 189733b à l'équilibre thermodynamique (gauche) et l'état stationnaire (droite).

La photodissociation



contribue aussi à détruire le méthane mais avec un taux de perte plus faible. A 10^{-3} mbar, elle contribue à 6.4% à la perte de méthane. La quatrième photodissociation détruisant le méthane



contribue à 3.4% à 10^{-3} mbar. On remarque que toutes les réactions de photodissociation de CH_4 produisent de l'hydrogène (et H_2 qui se dissocie à son tour en deux atomes de H). A partir de 0.02 mbar jusqu'au bas de l'atmosphère, c'est la réaction



qui a le plus fort taux de perte de méthane. La destruction engendrée par cette réaction est contrebalancée par la production que crée la réaction inverse



qui a le plus fort taux de production de méthane dans toute l'atmosphère.

A l'état stationnaire, les photodissociations ne sont plus les réactions qui dominent le taux de perte. La réaction R154 est responsable de 98.8% des destructions du méthane (à 0.01 mbar). Les photodissociations J11 et J12 ne représentent plus respectivement que 0.53% et 0.55% du taux de perte total. A l'état stationnaire, il y a plus de CH_4 à cause de la trempe et plus de H à cause la photolyse de H_2 . Par conséquent, les taux de pertes sont globalement plus élevés.

La destruction du méthane par OH :



est toujours négligeable. Elle représente moins de 0.01% de la perte totale de CH_4 .

Ammoniac (NH_3)

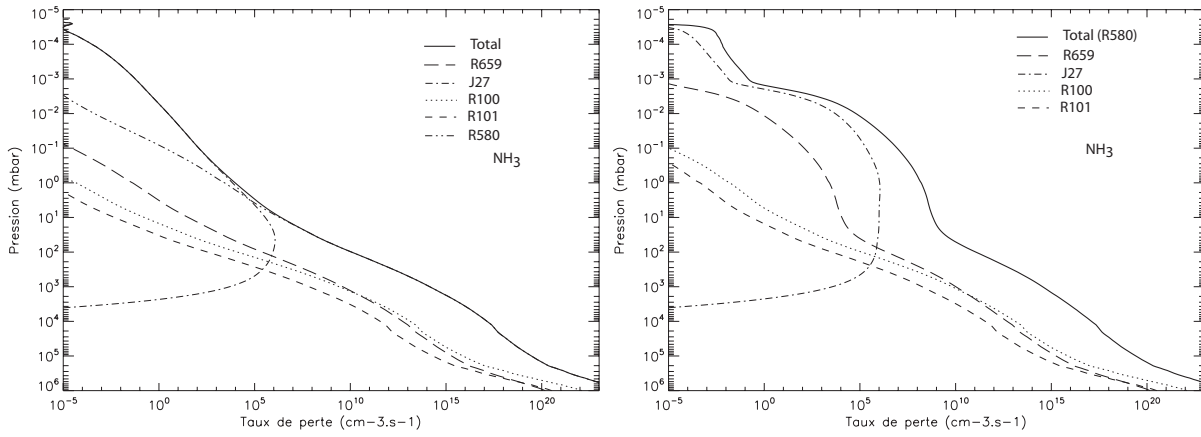


FIGURE 3.14 – Principales réactions détruisant l'ammoniac dans l'atmosphère de HD 189733b à l'équilibre thermodynamique (gauche) et l'état stationnaire (droite).

On voit sur la figure 3.14 que NH_3 est dissocié très profondément dans l'atmosphère, jusqu'à des pressions de 1 bar. A l'état initial, depuis le haut de l'atmosphère jusqu'à 1 mbar, la photodissociation



domine la perte totale d'ammoniac. C'est d'ailleurs dans cette gamme de pression que l'ammoniac a une abondance beaucoup plus faible par rapport au cas sans photodissociation. Pour des pressions plus élevées, la réaction



domine le taux de perte de NH_3 . Cette destruction est contrebalancée par

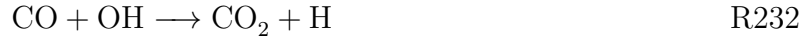


est la principale réaction produisant NH_3 dans toute l'atmosphère.

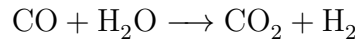
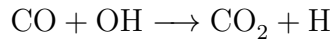
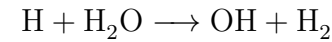
A l'état stationnaire, la réaction R580 domine la destruction de NH_3 dans toute l'atmosphère. La photodissociation J27 représente au maximum 9% de la perte totale d'ammoniac à 10^{-3} mbar. On voit donc que cette espèce est produite principalement grâce à l'hydrogène.

Dioxyde de carbone (CO₂)

Dans toute l'atmosphère, qu'il y ait ou non des photodissociations, le CO₂ est produit principalement par une seule réaction :



Lorsqu'il y a des photodissociations, cette réaction a un taux de production plus important que lorsqu'il n'y a pas de photolyses. Cela est dû au fait que la quantité de OH est beaucoup plus importante lorsqu'il y a les photodissociations. On peut se demander si OH est suffisamment abondant pour produire tout le CO₂ ou bien si cette réaction intervient dans un cycle catalytique comme sur Mars. Trouver ces cycles requière d'utiliser des algorithmes puissants (Monte-Carlo, PAP) qui ne sont pas encore utilisables pour des systèmes contenant autant d'espèces et de réactions que le nôtre (Stock et al., 2012). OH étant principalement produit par R1164, on peut néanmoins émettre l'hypothèse du cycle suivant :



Cette hypothèse est bien sûr à vérifier avec des programmes spécialisés.

Cyanure d'hydrogène (HCN)

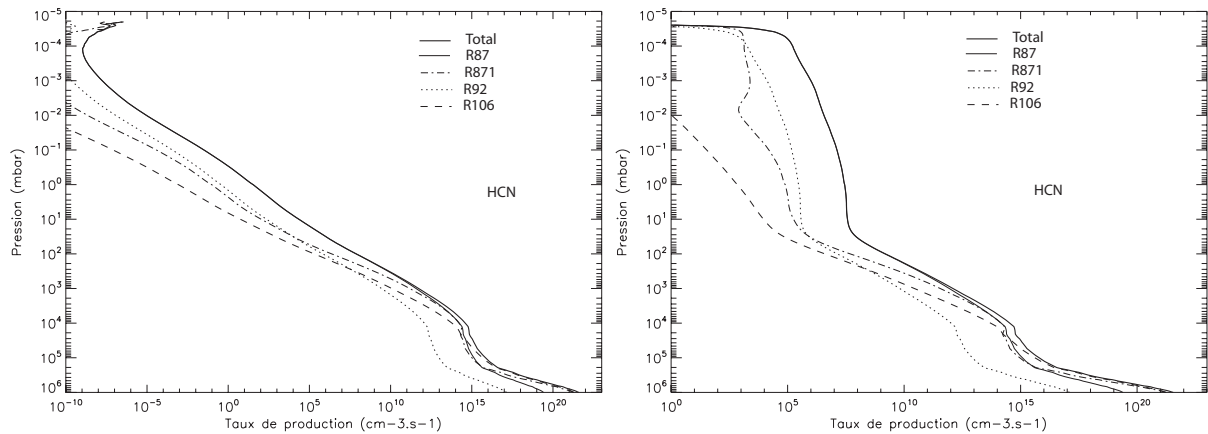


FIGURE 3.15 – Principales réactions responsables de la production de HCN dans l'atmosphère de HD 189733b à l'équilibre thermodynamique (gauche) et l'état stationnaire (droite).

Que ce soit à l'équilibre thermodynamique ou à l'état stationnaire, depuis le haut de l'atmosphère jusqu'à 300 mbar, la production de HCN est dominée par une seule réaction, la dissociation thermique de HCNH :



et HCNH est produite par la réaction inverse :



Dans la basse atmosphère, cette réaction est toujours importante, mais n'est plus la majoritaire. Les réactions



deviennent les principales responsables de la production de HCN.

A l'équilibre thermodynamique, le taux de production total est très faible ($0.13 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ à 10^{-4} mbar) alors qu'à l'état stationnaire il est beaucoup plus important ($0.1664 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ à 10^{-4} mbar). On remarque en comparant le cas avec / sans photodissociation (figure 3.9), que les photodissociations engendrent une augmentation de HCN au dessus de 10 mbar de pression. Etant donné que les photodissociations ne créent pas directement cette molécule il est difficile de comprendre les processus qui en sont responsables, et nous l'expliquerons plus en détails dans le paragraphe 3.5. En regar-

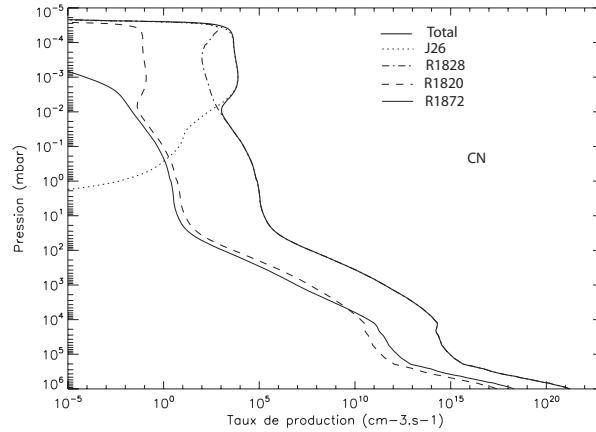


FIGURE 3.16 – Principales réactions responsables de la production de CN dans l'atmosphère de HD 189733b à l'état stationnaire.

ant la figure 3.16 qui représente les taux de production de CN, une explication possible est que HCN est détruit par la photolyse



La molécule se décompose donc en H et CN. Le cyanure (CN) produit intervient alors dans la réaction R871 pour former à nouveau du HCN. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée, car comme nous l'avons déjà dit, cela demanderait d'utiliser des algorithmes qui sont pour l'instant difficilement applicables à un réseau aussi grand que le nôtre. C'est une explication possible à l'augmentation de HCN dans la haute atmosphère, mais d'autres réactions intermédiaires peuvent être impliquées dans ce processus de formation.

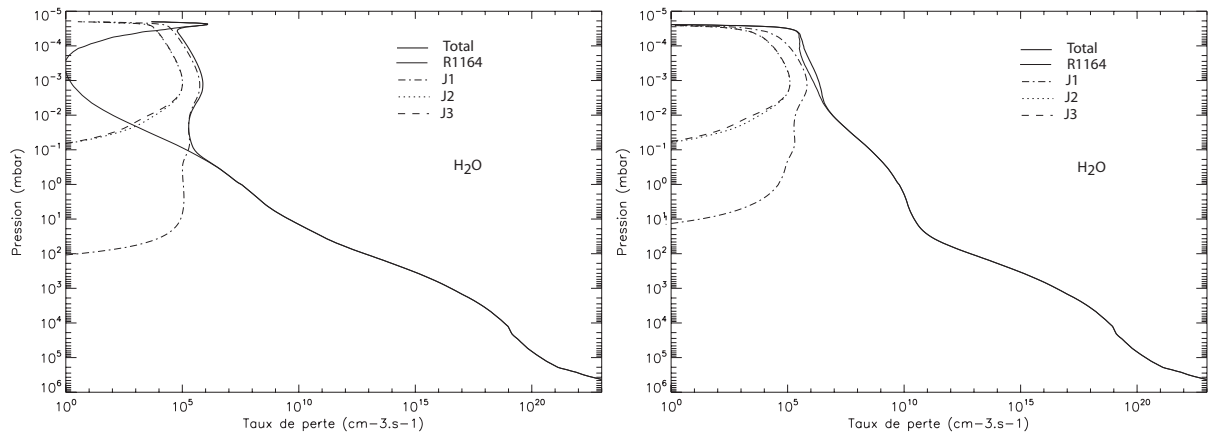


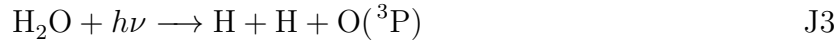
FIGURE 3.17 – Principales réactions responsables de la perte de l’eau dans l’atmosphère de HD 189733b à l’équilibre thermodynamique (gauche) et l’état stationnaire (droite).

Eau (H₂O)

A l’équilibre thermodynamique, de 3×10^{-5} à 0.1 mbar, H₂O est principalement détruit (à 72.8% à 10^{-3} mbar) par la photodissociation



avec une contribution de



qui représentent respectivement à 10^{-3} mbar, 10.1% et 13.6% de la perte de H₂O. Pour des pressions plus fortes que 0.1 mbar, l’eau est consommée par la réaction :



A l’état stationnaire, les mêmes réactions sont impliquées, mais pas dans les mêmes proportions. A 10^{-3} mbar, la réaction R1164 est responsable de la perte de 57% d’H₂O et J1 de 31%. Les 10% restants sont dus à J2 et J3.

Nous avons vu dans cette partie que l’hydrogène est produit en grande quantité par les photolyses des espèces les plus importantes : H₂, H₂O et CH₄. Ces espèces sont, elles, produites par des réactions de thermochimie. H joue ensuite un rôle très important sur les autres espèces (NH₃, OH, ...). L’abondance de certaines espèces, comme HCN, n’est pas triviale à comprendre, car beaucoup de réactions interviennent dans leur production.

3.3 Comparaison avec Moses et al. (2011)

Dans ce chapitre, nous comparons les résultats que nous avons obtenus avec notre modèle photochimique pour HD 209458b et HD 189733b avec ceux publiés dans Moses et al. (2011) (M11). Nous commencerons par comparer les équilibres thermodynamiques qui nous servent de conditions initiales, puis nous comparons les états stationnaires.

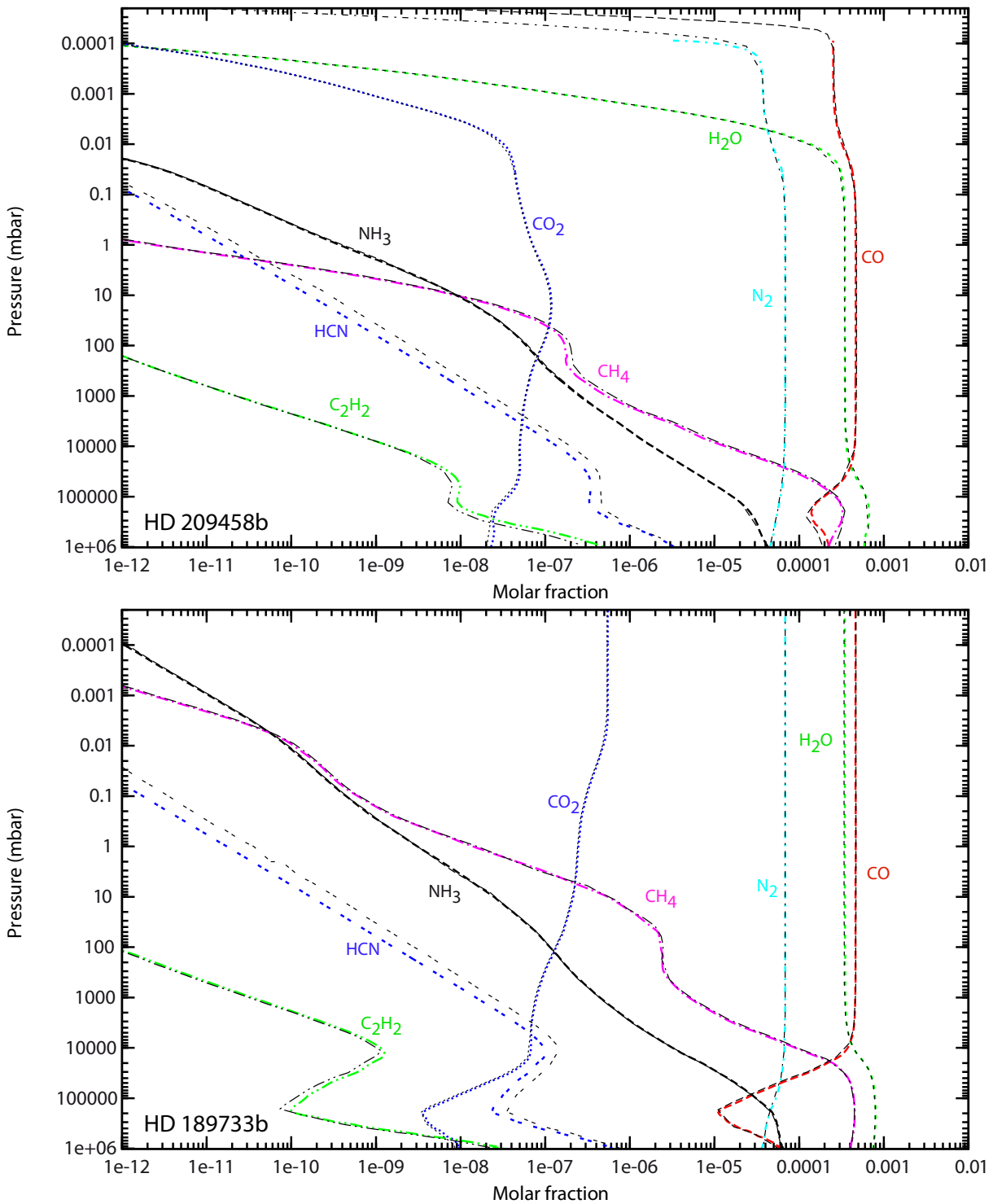


FIGURE 3.18 – Comparaison entre les équilibres thermodynamiques trouvés par notre code TECA (lignes colorées) et par Moses et al. (2011) (lignes noires fines), pour les deux planètes (HD 209458b (haut) et HD 189733b (bas)). L'équilibre thermodynamique de HD 189733b est calculé pour un profil isotherme au dessus de 10^{-2} mbar.

Equilibres thermodynamiques

Les équilibres thermodynamiques de seulement huit espèces ont été publiés par M11, donc nous avons pu comparer uniquement ces molécules. Pour HD 189733b, l'équilibre thermodynamique a été calculé avec un profil isotherme dans la partie haute de l'atmosphère (la partie basse est identique au profil de la figure 3.1, mais pour des pressions inférieures à 10^{-3} mbar, la température reste constante et égale à 863 K). Pour HD 209458b, le profil est celui présenté sur la figure 3.1. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.18, l'équilibre trouvé par M11 et le nôtre (calculé avec le même profil) sont très proches, excepté pour HCN. Pour cette espèce, nous avons une différence, qui peut atteindre $\sim 30\%$ à 100 bars ($T = 1545$ K). Pour vérifier nos calculs, nous avons déterminé l'équilibre thermodynamique avec le code STANJAN¹ et l'avons comparé à nos résultats. Nous trouvons seulement de très légères divergences avec notre code, y compris pour HCN aux conditions où l'on avait des divergences avec M11. L'écart que nous obtenons avec M11 vient probablement des coefficients utilisés pour les polynômes NASA (Annexe C). Bien que cette différence soit faible, elle peut affecter significativement la cinétique de HCN et des espèces liées à cette molécule à travers le calcul des vitesses de réactions inverses et du phénomène de trempe. Lors de la comparaison des états stationnaires que nous trouvons avec ceux de M11, il faudra se souvenir que les états initiaux sont légèrement différents.

Etats stationnaires

Dans ce paragraphe, nous comparons les résultats que nous obtenons à l'état stationnaire avec ceux publiés par M11. Ces calculs sont faits avec les profils thermiques présentés sur la figure 3.1. Nous voyons sur la figure 3.19 que la composition globale est la même, mais il y a des différences plus ou moins importantes pour certaines espèces. Les figures 3.20 et 3.21 montrent également cette comparaison espèces par espèces.

Il y a plusieurs raisons pour expliquer les différences entre les deux modèles. Cela peut être dû aux différents schémas chimiques utilisés. En effet, M11 utilise un schéma chimique dérivé des modèles de Jupiter et de Saturne (Gladstone et al., 1996; Moses, 1996; Moses et al., 1995b,a, 2000a,b). A ce réseau de réactions a été rajouté des réactions se déroulant à haute température tirées de la littérature de combustion (Baulch et al., 1992, 1994, 2005; Atkinson et al., 1997, 2006; Smith et al., 1999; Tsang, 1987, 1991; Dean and Bozzelli, 2000). Ce nouveau réseau n'a pas, à notre connaissance, été validé grâce à des expériences, à la différence de notre réseau cinétique, qui a lui été validé dans son ensemble, sans optimisation des taux de réactions, sur une large gamme de température et de pression. Dans les zones sensibles à la photochimie, ces différents résultats peuvent être dus à des différences dans les flux UV, les sections efficaces et les rapports de branchement. Il est également possible que l'implémentation numérique (par exemple la discrétisation de l'atmosphère), le solveur utilisé pour résoudre les équations de continuité, ou le traitement du transfert de rayonnement UV jouent un rôle.

Dans la partie basse de l'atmosphère de HD 189733b, et pour la quasi totalité de l'atmosphère de HD 209458b, les photodissociations ont une influence négligeable, donc les différences avec M11 proviennent plus certainement de la cinétique. Dans ces régions, nous trouvons des résultats très similaires pour les espèces qui restent aux abondances

1. <http://navier.engr.colostate.edu/tools/equil.html>

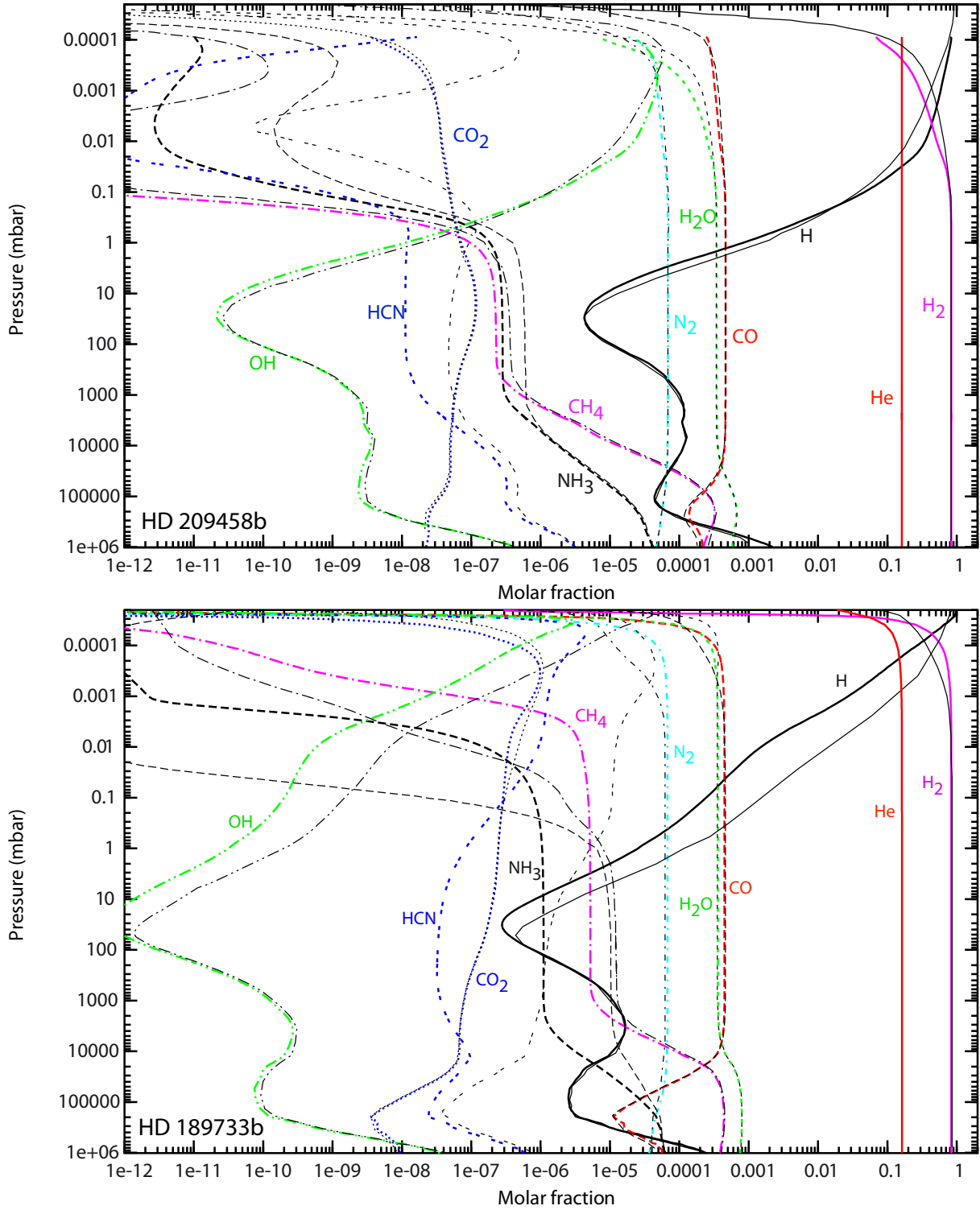


FIGURE 3.19 – Comparaison entre les états stationnaires trouvés par notre modèle nominal (lignes colorées) et par Moses et al. (2011) (lignes noires fines), pour les deux planètes (HD 209458b (haut) et HD 189733b (bas))

prédites par l'équilibre (H , OH , CO , CO_2 et H_2O par exemple). Cela confirme, comme nous l'avons dit dans le paragraphe précédent, que nos codes d'équilibre thermodynamique sont en accord. En revanche, pour les espèces trempées par le transport vertical, des différences significatives apparaissent, en particulier pour NH_3 , HCN and CH_4 . Ces espèces ne sont pas trempées aux mêmes niveaux de pression dans notre modèle et dans celui M11. Par conséquent, elles sont trempées avec des abondances différentes, ce qui va ensuite contaminer une grande partie de l'atmosphère au-dessus. Les divergences sont beaucoup plus importantes dans le cas de HD 189733b car l'atmosphère de cette planète est plus sensible à la cinétique.

Nous remarquons également des différences dans la haute atmosphère, là où les photolyses sont importantes. En particulier, H et OH présentent des profils similaires à ceux de M11 pour HD 189733b mais décalés d'à peu près un ordre de grandeur en abondances pour les pressions plus faibles que 50 mbar. Nous avons vérifié que cette différence n'était pas due aux flux stellaires utilisés. Nous avons reproduit le flux stellaire qu'utilise M11 pour HD 189733b et l'avons utilisé dans notre modèle. En faisant cela, nous trouvons des différences encore plus importantes pour H et OH dans la haute atmosphère. Pour HD 209458b, la question ne se pose pas puisque nous utilisons le même flux stellaire que M11, c'est-à-dire le flux UV solaire. A ces altitudes, nous avons noté que l'abondance de ces espèces était sensible à la diffusion Rayleigh. Le traitement de la diffusion pourrait donc expliquer, au moins en partie, ce désaccord, ainsi que différences de sections efficaces ou de rapport de branchement. Encore une fois, nous ne savons pas en détails comment sont traités la photochimie et le transfert radiatif dans M11, mais nous pensons que les différences entre les réseaux cinétiques, à la fois qualitatives (espèces et réactions incluses) et quantitatives (valeurs des coefficients de réaction), sont la principale cause de ces écarts.

3.4 Les autres réseaux azotés

Les principales différences entre M11 et nos résultats sont reliées à la trempe de NH_3 et HCN . M11 mentionne d'ailleurs le fait que la chimie de certains azotés est mal contrainte. Elle a en effet été moins étudiée et a été soumise à moins de validations expérimentales. Cependant, les NO_x , HCN , CN et NH_3 sont des espèces importantes dans le domaine de la combustion (les combustibles gazeux, par exemple, peuvent contenir une forte concentration d'ammoniac) et devraient donc être bien reproduits dans le domaine de température et pression pour lequel notre réseau est validé. Le phénomène de trempe apparaît entre 1 et 10 mbar, c'est-à-dire dans un domaine de pression pour lequel notre schéma a été validé.

Une des originalités de notre réseau, comparé à d'autres réseaux utilisés dans le domaine de la combustion, est qu'il n'a pas été optimisé pour améliorer l'accord entre la modélisation et l'expérience. En d'autres termes, les constantes de vitesse des processus individuels n'ont pas vu leurs coefficients être modifiés (par rapport à leur mesure ou leur estimation originale) dans le but d'avoir un meilleur accord entre l'expérience et la modélisation. Les constantes de vitesses utilisées sont fidèles à la publication originale d'où elles proviennent. En conséquence, l'utilisation de ce réseau cinétique au-delà de son domaine strict de validation ne pose pas de problème tant que l'on reste dans la gamme de température pour laquelle les coefficients cinétiques ont été définis. D'autres sous-réseaux

azotés sont disponibles dans la littérature pour modéliser la cinétique des espèces azotées. Ils ont été construits avec des approches différentes. Certains sont optimisés, d'autres ont un domaine d'application spécifique ou encore ont un nombre réduit de réactions. Dans le but de tester notre réseau azoté par rapport aux autres réseaux disponibles, nous avons remplacé la base azotée de notre schéma par d'autres bases azotées, issues des mécanismes C/H/O/N suivants : *GRIMECH*, *GDF-Kin* et *DEAN*.

La composition de ces mécanismes et leur validation sont détaillées dans le Chapitre 2.

L'impact de ces différents sous-mécanismes azotés sur les profils d'abondances de plusieurs espèces importantes est présenté sur les figures 3.20 et 3.21. Notons tout d'abord que tous ces modèles convergent vers le même état d'équilibre (pour les espèces en commun). Pour la comparaison avec M11, nous restreignons l'analyse qui suit aux pressions supérieures à ~ 1 mbar, afin de ne pas mélanger les effets dus aux taux de réactions et ceux dus à d'éventuelles différences dans les données photochimiques ou dans la modélisation avec M11.

Dans HD 209458b, à ces pressions, les principales espèces qui sont significativement affectées par le changement de schéma azoté sont HCN et NH_3 . Ce n'est pas surprenant étant donné que ces espèces sont les seules espèces azotées qui s'écartent de l'équilibre à cause de la trempe et le niveau de pression auquel le phénomène a lieu dépend du réseau cinétique choisi. Dans le cas de HD 189733b, ces deux espèces, ainsi que d'autres, montrent des différences encore plus importantes.

Notons qu'aucun des schémas testés ne nous permet de retrouver les abondances de M11 pour toutes les molécules. *DEAN* permet d'obtenir un niveau de trempe de NH_3 similaire à celui obtenu par M11, ce qui est logique sachant que M11 a utilisé Dean and Bozzelli (2000) comme source pour les réactions des composés azotés. On trouve aussi cette similarité pour HCN mais seulement pour des pressions plus grandes que ~ 1 bar. Pour des pressions plus faibles, les profils que trouve M11 pour HCN deviennent plus proches des résultats que l'on obtient avec *GRIMECH*. Pour les deux planètes, les profils de HCN et NH_3 obtenus avec *GDF-Kin* se trouvent au milieu de ceux obtenus avec le modèle nominal et avec *DEAN*. En revanche, on remarque que *GRIMECH* donne toujours des abondances plus élevées que les autres modèles dans la région de trempe. Avec *GRIMECH*, NH_3 devient le principal réservoir d'azote pour les pressions supérieures à 0.03 mbar. Le réservoir d'azote prédit par les autres modèles et par l'équilibre thermodynamique est N_2 . Pour les hydrocarbures (par exemple CH_4 , C_2H_2 et CH_3) tous les modèles que nous avons testés donnent des résultats similaires pour des pressions plus grandes que 1 mbar. Cela montre que les espèces azotées ont peu d'influence sur la chimie des hydrocarbures à ces altitudes. A noter que ceci ne serait plus vrai à des températures plus élevées et pour des rapports C/O plus grands, puisque HCN deviendrait dans ces cas-là le principal réservoir de N et C, comme on a pu le voir dans le Chapitre 1. Au-dessus du niveau de trempe de CH_4 (~ 1 bar), M11 trouve systématiquement des rapports de mélange plus élevés que nous pour les hydrocarbures. Ceci est certainement dû à des différences de cinétique avec notre base $\text{C}_0\text{-C}_2\text{-N}$.

Aux faibles pressions, les grandes différences que l'on peut voir sur les figures 3.20 et 3.21 ne sont plus dues à la trempe. Aux pressions plus faibles que 1 mbar, l'abondance des hydrocarbures dépend du réseau azoté utilisé. Ceci est particulièrement frappant pour C_2H_2 dans HD 189733b : *DEAN* et *GRIMECH* d'un côté et le modèle nominal, *GDF-Kin* et M11 de l'autre semblent se regrouper dans deux régimes différents. On voit 2 à 3 ordres de grandeur de différences dans la zone 0.1-0.001 mbar. Les différences entre les

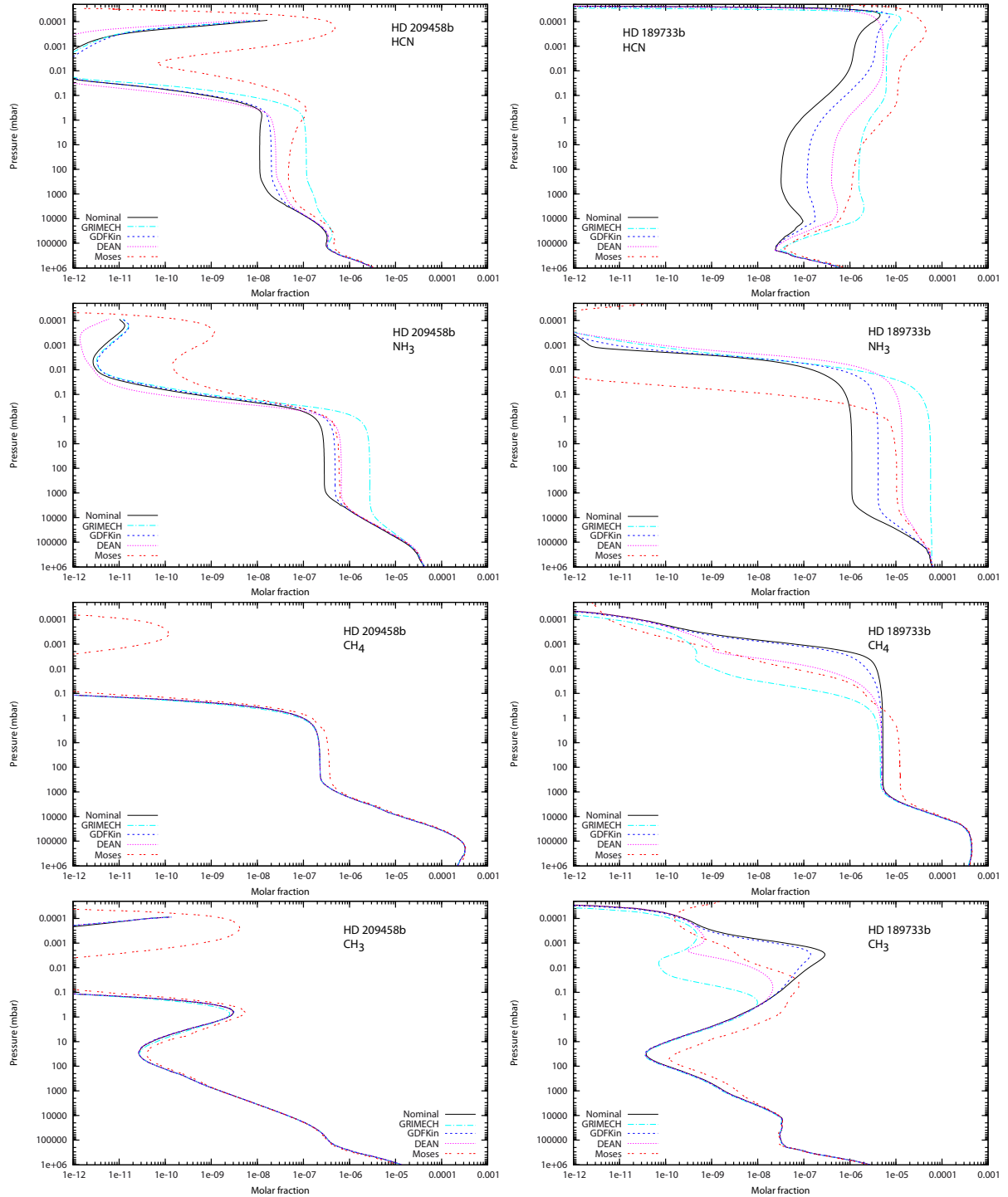


FIGURE 3.20 – Abondances de HCN, NH_3 , CH_4 et CH_3 dans HD 209458b (gauche) et HD 189733b (droite) avec les quatre modèles, comparées aux résultats de Moses et al. (2011).

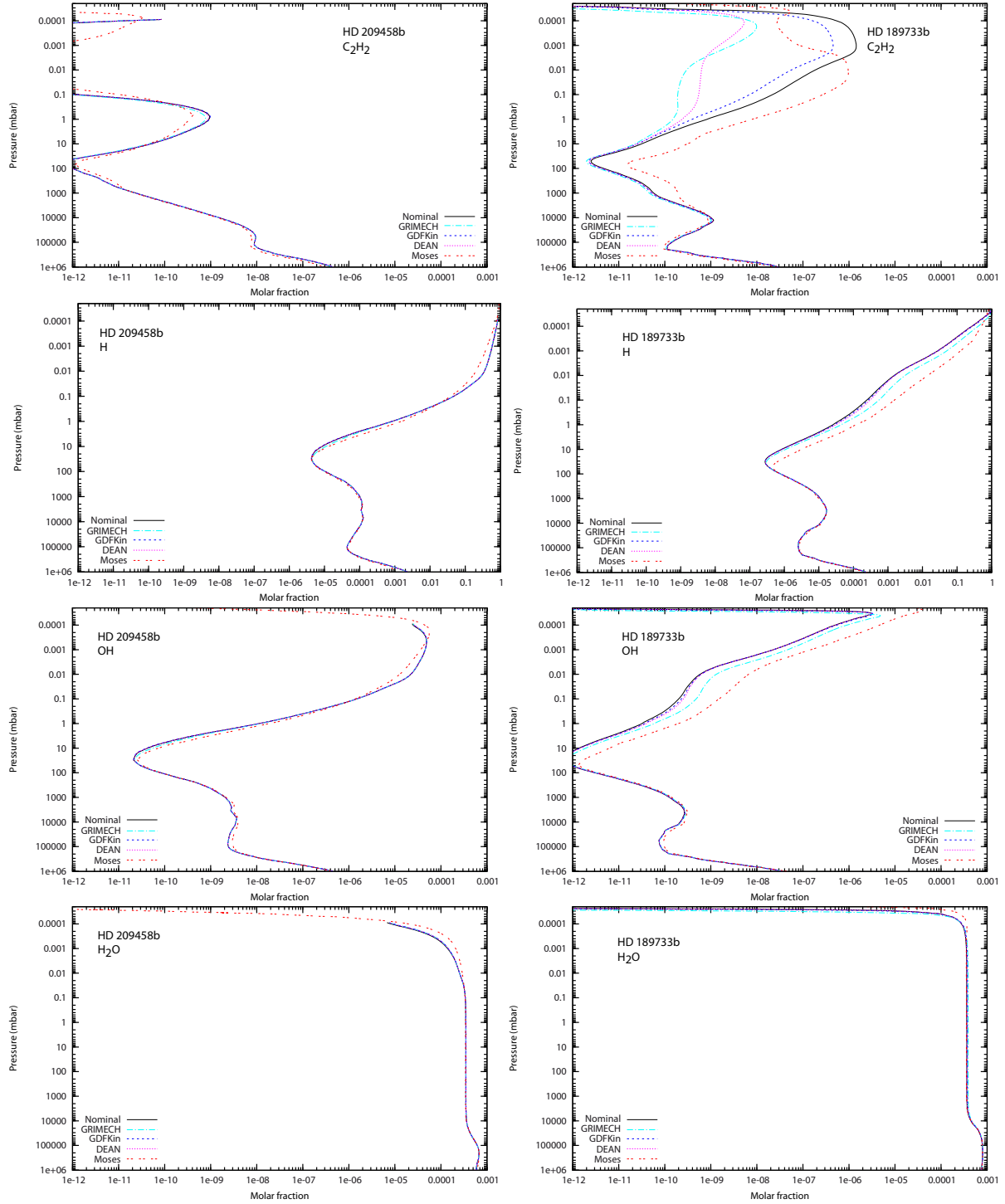


FIGURE 3.21 – Abondances de C_2H_2 , H, OH et H_2O dans HD 209458b (gauche) et HD 189733b (droite) avec les quatre modèles, comparées aux résultats de Moses et al. (2011).

résultats obtenus peuvent être dues à des différences dans les réseaux cinétiques (réactions et vitesses de réactions différentes, espèces mineures incluses différentes) mais aussi à la photochimie. En effet, certaines espèces absorbant dans l'UV sont incluses dans certains modèles mais pas dans tous. Par exemple, N_2H_4 , HNO_3 , C_2N_2 et N_2O_4 ont des domaines d'absorption qui se superposent avec celui de C_2H_2 , ce qui peut expliquer les différentes abondances prédites pour C_2H_2 par tous les réseaux. En effet, le modèle nominal contient toutes ces espèces, ce qui résulte en l'abondance de C_2H_2 la plus élevée. À l'inverse, *GRIMECH* n'inclut aucune de ces espèces et C_2H_2 est photodissocié sur un plus grand domaine spectral, ce qui abaisse fortement son abondance. Les sections efficaces d'absorption sont présentées dans l'Annexe B.

Comme nous l'avons dit dans le Chapitre 1, nous avons trouvé des erreurs dans le réseau *GRIMECH*. La réaction $\text{N}_2 + \text{H} \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) + \text{H}$ avait été référencée dans le *NIST Chemical Database* avec une constante de réaction erronée. Nous avons enlevé cette réaction de notre réseau, et nous utilisons seulement la forme plus générale $\text{N}_2 \xrightarrow{M} \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S})$. Le fait de changer cette réaction a eu une forte influence sur les résultats, comme on peut le voir sur la figure 3.22. Avec cette mauvaise réaction, NH_3 et HCN s'écartaient de l'équilibre thermodynamique dans la partie basse de l'atmosphère, puis étaient trempés à beaucoup plus faible pression (1 bar au lieu de 200 bars). Par conséquent, par rapport au cas sans cette réaction, leurs abondances étaient moins importantes de plus d'un facteur 100 à 10 mbar. N_2 restait le réservoir d'azote pour des pressions plus faibles que 100 bars, alors que sans cette réaction NH_3 est le réservoir d'azote dans toute l'atmosphère.

3.5 Mécanismes de production et réactions importantes

Nous avons vu que HCN et NH_3 ont des profils d'abondances très différents en fonction du réseau azoté utilisé. Comprendre l'origine de ces différences et déterminer les réactions clés requiert de faire une étude approfondie sur tous les schémas. Tout d'abord, trouver un cycle réactionnel est très compliqué. Généralement pour une même espèce il y a plusieurs voies de formation possibles et déterminer laquelle domine est impossible « à la main » (Dobrijevic et al., 2010b). Des algorithmes existent pour déterminer ces cycles de réactions et leur importance dans la production totale d'une espèce, comme le *Pathway Analysis Program* (PAP) développé par Stock et al. (2012). Dans cet article, ce programme a été appliqué à l'étude de Mars, avec un système de 27 espèces, 126 réactions et 121 niveaux de pression. Malheureusement de tels algorithmes ne sont pas applicables actuellement à des systèmes aussi grands que les nôtres, car ils demanderaient un temps considérable de calcul et n'arriveraient peut-être même pas à converger. Pour le moment, nous pouvons seulement essayer de trouver des réactions clés. Dobrijevic et al. (2010b) soulignent le fait que la notion de réaction clé est dépendante du modèle utilisé. Elle peut être la réaction qui contribue le plus au taux de production/perte totale d'une espèce (comme dans les PAPs de Stock et al. (2012)), ou bien la réaction qui a une très forte influence sur l'incertitude de l'abondance d'un composé (comme dans la méthode de Monte-Carlo de Hébrard et al. (2009) et Dobrijevic et al. (2010a) par exemple). En comparant les différentes méthodes qui permettent de déterminer ces différentes réactions clés, ils montrent qu'en fonction de la méthode choisie, des réactions différentes seront identifiées. En effet, en modifiant la constante de vitesse d'une réaction ayant un très fort taux de production, l'abondance

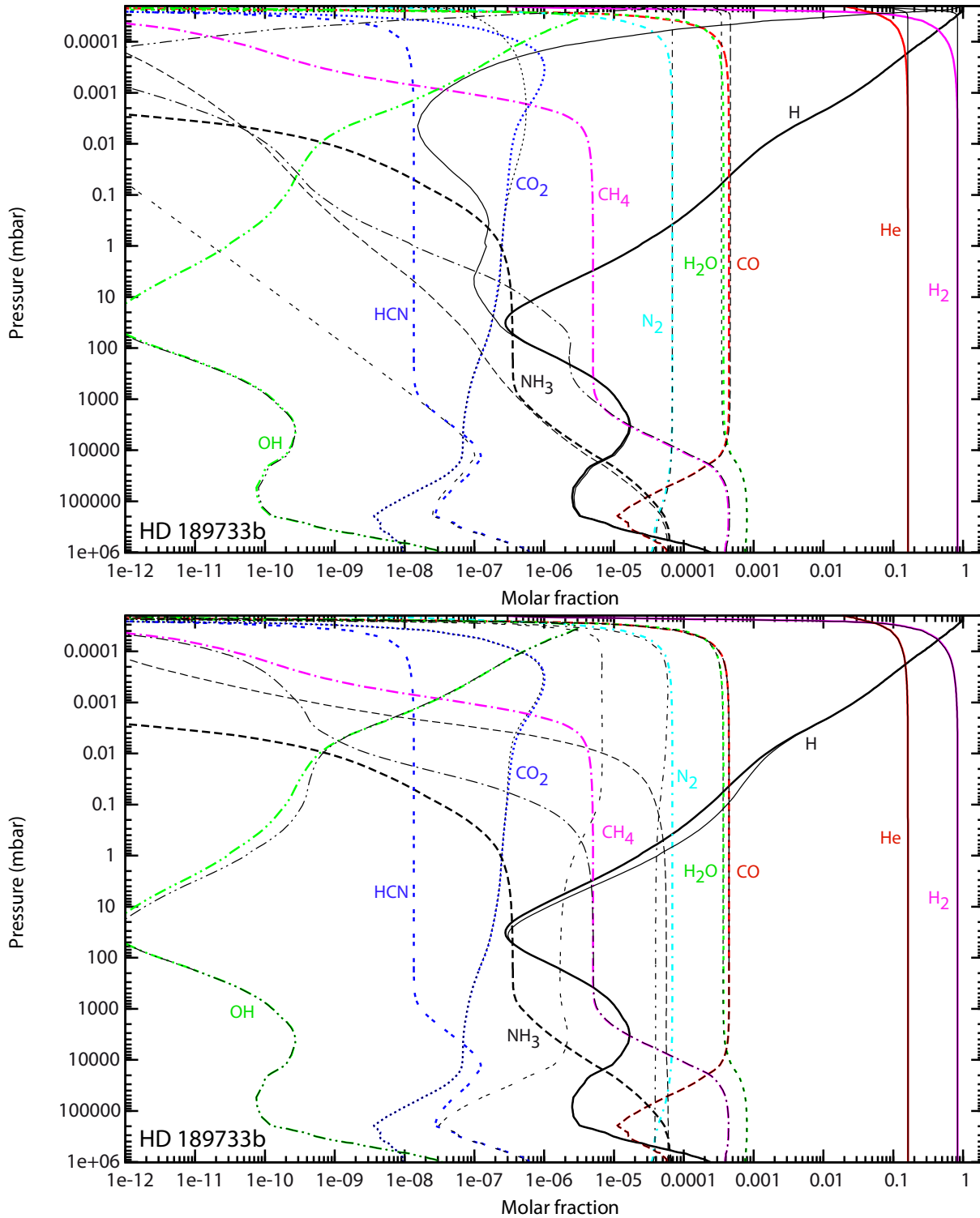


FIGURE 3.22 – Composition atmosphérique de HD 189733b lorsque la réaction $N_2 + H \rightarrow N(^4S) + N(^4S) + H$ était incluse (en couleur) comparée à l'équilibre thermodynamique (en fin trait noir, figure du haut) et comparée aux résultats obtenus sans cette réaction (en fin trait noir, figure du bas).

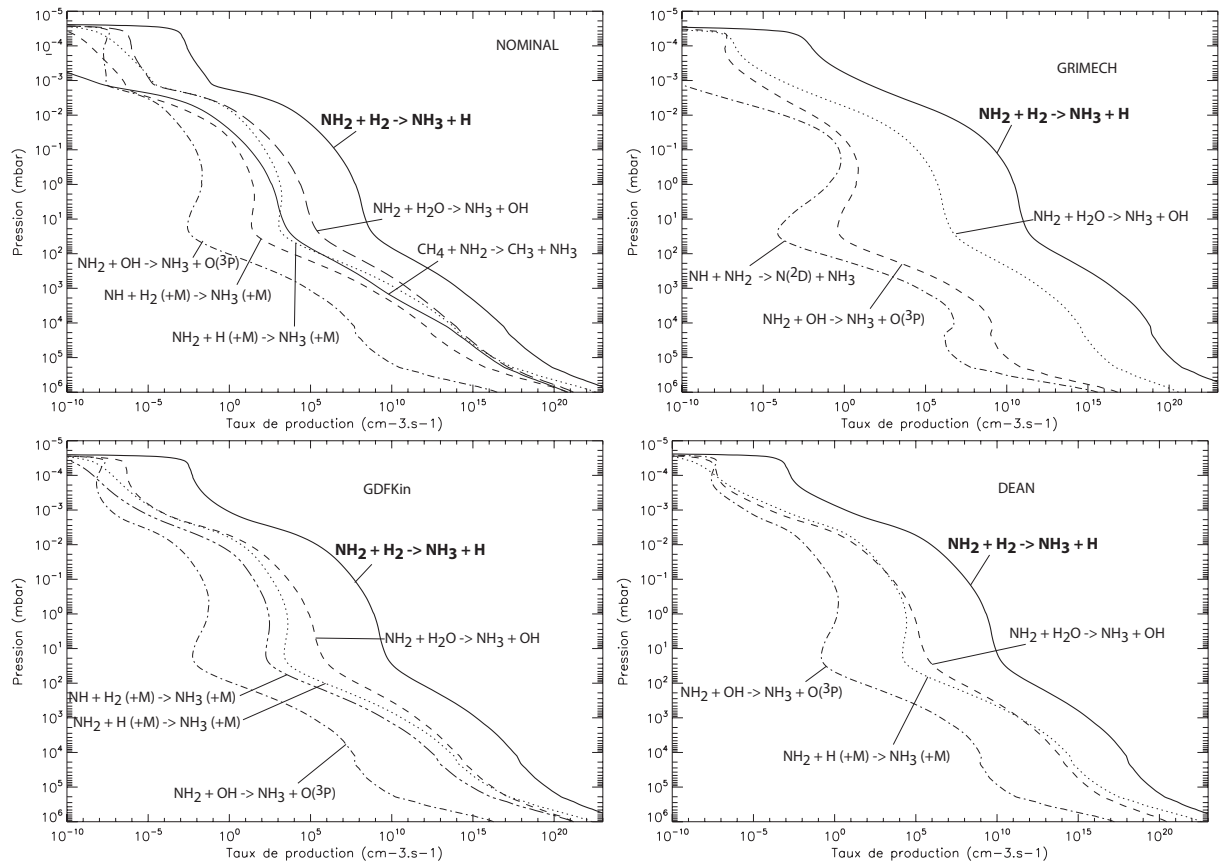


FIGURE 3.23 – Taux de production de NH_3 à l'état stationnaire avec les différents réseaux. Le taux de production total est dominé par la même réaction dans tous les cas : $\text{NH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$

d'un composé ne sera pas forcément altérée. On ne pourra pas, dans ce cas, considérer que c'est une réaction qui a une très forte influence sur la concentration d'un composé. En revanche, en modifiant la constante de réaction de certaines réactions qui n'ont pas un fort taux de production, l'abondance d'une espèce peut être très fortement modifiée. Ces réactions, fortement couplées à l'incertitude sur l'abondance de ce composé, sont alors très importantes pour modéliser correctement l'abondance de ce composé. Il peut même s'agir d'une réaction ne produisant pas directement l'espèce à laquelle on s'intéresse. Il est donc primordial que l'incertitude sur la vitesse de réaction soit la plus petite possible. Sachant cela, on peut justifier auprès des expérimentateurs l'intérêt pour les modélisateurs, d'avoir une mesure précise de cette réaction, avec la plus faible incertitude possible.

Pour illustrer la difficulté de trouver une réaction clé (qui aura une forte influence sur l'abondance d'une espèce), prenons l'exemple de NH_3 et essayons de trouver la réaction qui domine la production de cette espèce à 100 bars. Comme on peut le voir sur la figure 3.23, pour tous les mécanismes à l'état stationnaire, nous trouvons que NH_3 est principalement produit par la réaction :



dont la constante de réaction est similaire dans tous les cas. Elle est calculée en inversant

la réaction :



qui est d'ailleurs celle qui domine la destruction de NH_3 dans tous les schémas. Les constantes utilisées dans les différents réseaux sont :

- Nominal, *DEAN*, *GRIMECH* : $9.00 \times 10^{-19} T^{2.4} e^{-4990/T} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, dérivée de Ko et al. (1990).

- *GDF-Kin* : $1.056 \times 10^{-18} T^{2.39} e^{-5114/T} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ de Michael et al. (1986).

Les deux constantes de vitesse sont très proches, mais légèrement différentes. On pourrait penser que cette différence est la cause des différents résultats obtenus. Cependant, NH_3 ne présente pas la même abondance lorsqu'on utilise les schémas *DEAN* et *GRIMECH*, malgré le fait que ces deux schémas partagent la même constante de réaction. De plus, nous avons fait un test et mis à zéro cette constante de réaction. Le résultat obtenu est présenté sur la figure 3.24. Nous voyons que le niveau de trempe de NH_3 n'en est pas affecté, ni son abondance pour des pressions supérieures à 10 mbar. Des différences sont visibles pour NH_3 pour des pressions inférieures à 10 mbar, et pour HCN pour des pressions inférieures à 50 mbar. Une autre réaction a pris le relais pour dominer la production totale de NH_3 : $\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{OH}$. Nous pouvons donc éliminer l'hypothèse selon laquelle les différences d'abondance de NH_3 sont dues à la constante de vitesse de la réaction 3.2, qui n'est pas la même pour les quatre schémas. Le fait que l'abondance de HCN soit affectée par le retrait de la réaction 3.2, alors que HCN n'est pas impliqué directement dans celle-ci, nous montre bien que la production d'une espèce est liée à une série de réactions qui ne sont pas évidentes à identifier à l'aide simplement des taux de production.

Un autre exemple qui prouve la complexité des mécanismes de production est celui illustré figure 3.22. En enlevant une réaction, les abondances de HCN et NH_3 sont énormément modifiées. Cependant, les réactions ayant les plus forts taux de production et de perte sont les mêmes dans la nouvelle et l'ancienne version de *GRIMECH* (avec ou sans la modification de la réaction $\text{N}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) + \text{H}$) et celles-ci n'impliquent pas directement N_2 ou $\text{N}(^4\text{S})$. Il est donc difficile d'identifier clairement les réactions jouant un rôle déterminant pour l'abondance d'une espèce.

De nombreux groupes de chercheurs travaillant sur la photochimie atmosphérique utilisent la méthode des taux de production/perte pour déterminer des cycles de réactions, mais comme nous l'avons vu, déterminer un mécanisme de production (ou de perte) dans une atmosphère est très difficile. Les réactions qui ont les plus forts taux de production ne sont pas systématiquement celles qui influent le plus l'abondance d'une espèce. En fait, les réactions importantes sont généralement celles qui limitent le taux d'un cycle et non celles qui dominent la production ou la destruction d'une espèce donnée. Trouver ces réactions limitantes dans un réseau aussi complexe que le nôtre est à un domaine de recherche à part entière et nécessite d'adapter les algorithmes déjà existants à des systèmes aussi grands que le nôtre.

3.6 Spectres en émission et en transmission

Le travail présenté dans ce paragraphe a été réalisé en collaboration avec Nicolas Iro. Grâce aux résultats obtenus avec le code photochimique, nous avons calculé des spectres en transmission et en émission+réflexion de HD 189733b (figure 3.26) et HD 209458b

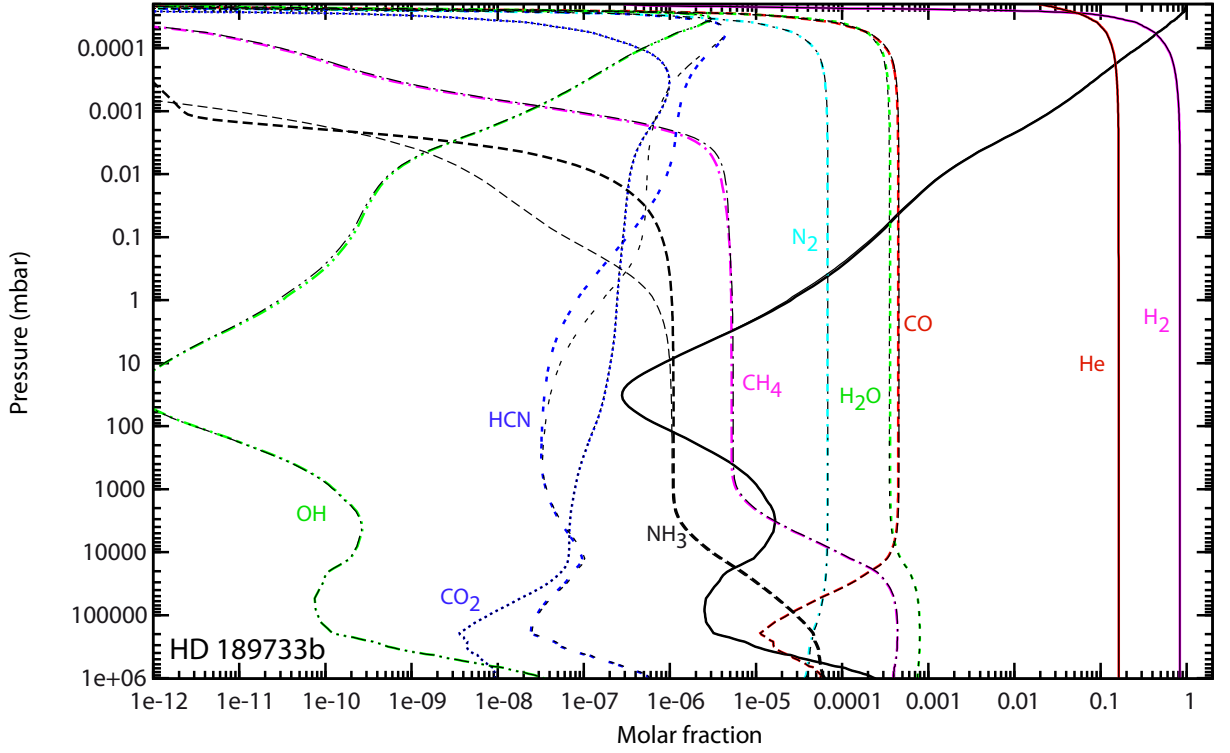


FIGURE 3.24 – Composition atmosphérique de HD 189733b à l'état stationnaire avec le modèle nominal lorsque la constante de réaction de $\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$ est mise à 0 (en fin traits noirs) comparée à la composition nominale.

(figure 3.25). Notre motivation était de voir si les différentes abondances prédites pour NH_3 en fonction du réseau utilisé avaient une influence sur le spectre. Pour cela nous avons utilisé un modèle de transfert radiatif raie par raie de 0.3 à 25 μm , décrit dans Iro et al. (2005) et Iro and Deming (2010). Les sources d'opacité incluses dans le modèle sont les principaux constituants de l'atmosphère : H_2O , CO , CH_4 , NH_3 , Na, K et TiO . Il y a également l'absorption induite par collision (CIA) de H_2 et He, la diffusion Rayleigh, l'ionisation de H^- (H^- bound-free absorption) et le bremsstrahlung de H_2^- (H_2^- free-free absorption).

Na, K et TiO sont des espèces absorbantes indispensables au code de transfert radiatif, mais qui ne sont pas incluses dans notre modèle cinétique. Nous avons donc supposé que leurs abondances étaient celles de l'équilibre thermodynamique. Dans la version actuelle du code de transfert radiatif, les nuages ne sont pas pris en compte. Pour la composante réfléchie du spectre, nous avons utilisé un spectre stellaire synthétique généré par le programme ATLAS². Dans la précédente version du code de transfert, décrit dans Iro et al. (2005), l'ammoniac n'était pas pris en compte. Or sa présence étant indispensable pour l'analyse que nous voulions faire, cette espèce a été ajoutée dans le code spécialement pour notre étude. Les bandes d'absorption de NH_3 , proviennent de la base de données HITRAN 2008 (Rothman et al., 2009). Les paramètres planétaires sont ceux décrits dans la table 3.1. Les flux coté jour sont donnés en température de brillance (T_b) et les spectres en transmission sont exprimés par le rayon apparent de la planète. Lors du spectre en transmission, le niveau d'altitude sondée par la lumière de l'étoile n'est pas le même à

2. ATLAS est un programme générant des spectres stellaires. Ces spectres sont disponibles à l'adresse <http://kurucz.harvard.edu/stars.html>

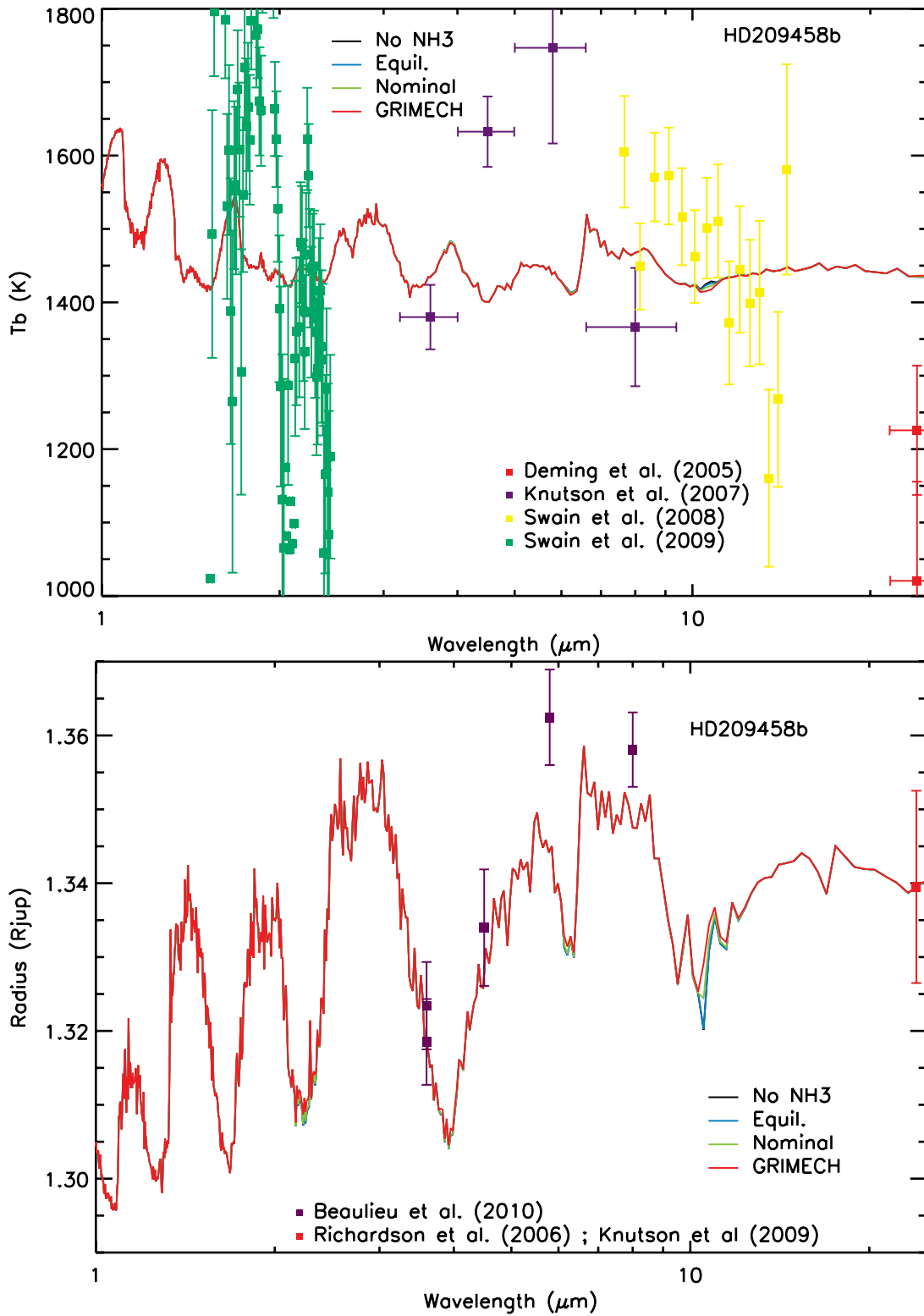


FIGURE 3.25 – Spectres synthétiques coté-jour (en haut) et en transmission (en bas) de HD 209458b avec le modèle nominal (courbe verte) comparés à ceux correspondant au modèle *GRIMECH* (courbe rouge) et à l'équilibre thermodynamique (courbe bleue). La courbe noire est obtenue lorsque NH_3 est ôté du modèle. Des données observationnelles sont superposées.

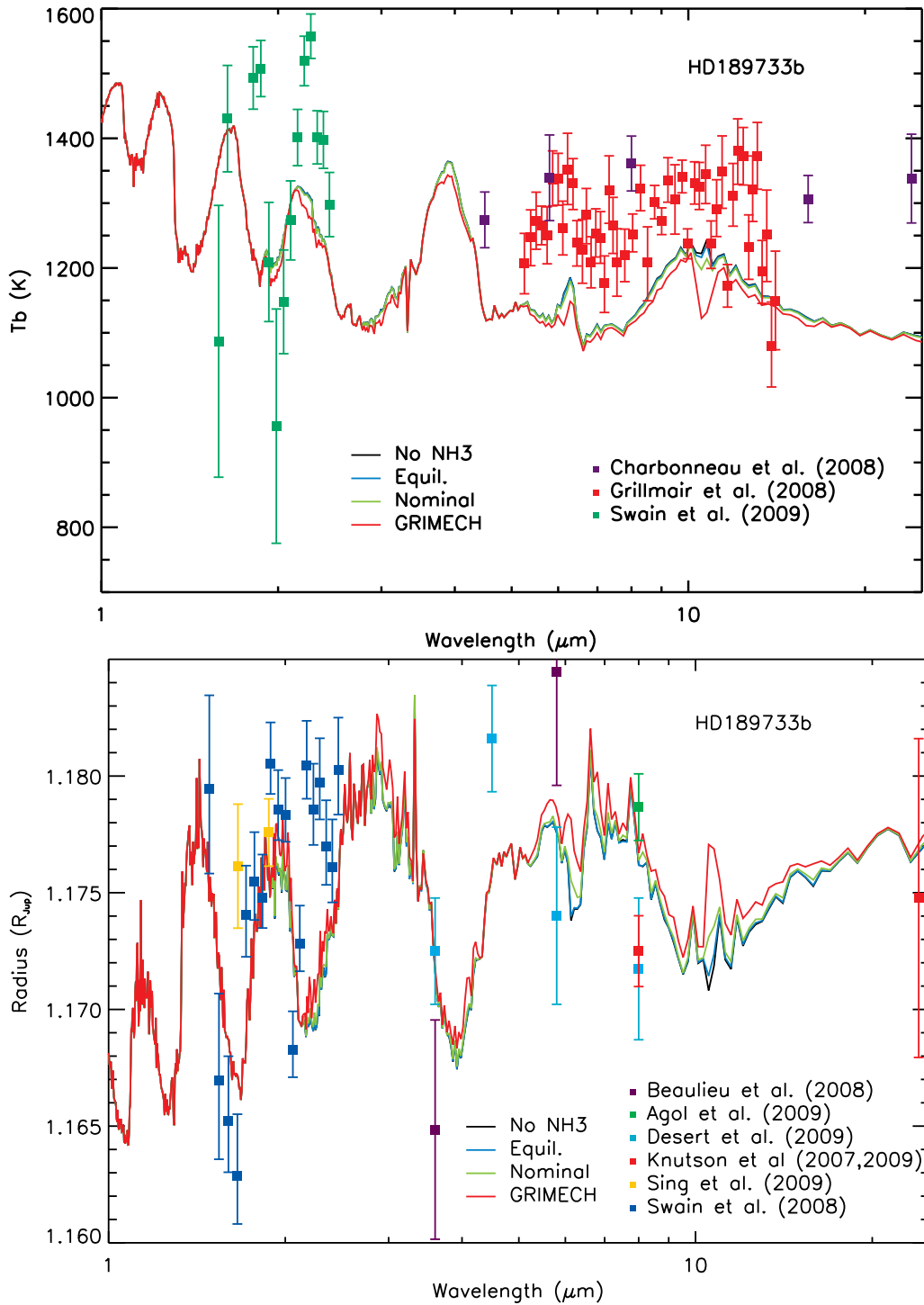


FIGURE 3.26 – Spectres synthétiques coté-jour (en haut) et en transmission (en bas) de HD 189733b avec le modèle nominal (courbe verte) comparés à ceux correspondant au modèle *GRIMECH* (courbe rouge) et à l'équilibre thermodynamique (courbe bleue). La courbe noire est obtenue lorsque NH_3 est ôté du modèle. Les données obtenues par diverses observations sont également superposées.

toutes les longueurs d'onde. En effet, les espèces constituant l'atmosphère ont chacune leur domaine d'absorption et ne sont pas réparties de façon uniforme dans l'atmosphère. En fonction de la longueur d'onde à laquelle on se place, on voit donc la planète avec un rayon apparent plus ou moins important. Si l'espèce absorbant à la longueur d'onde λ_1 se trouve dans la haute atmosphère, à cette longueur d'onde, la planète aura un grand rayon apparent et si l'espèce absorbant à la longueur d'onde λ_2 se trouve dans la basse atmosphère, la planète aura un plus petit rayon apparent à cette longueur d'onde. De même pour les spectres en émission, la température de brillance varie en fonction de la longueur d'onde car l'émission thermique provient de différentes couches de l'atmosphère de la planète. A cause de la composante réfléchie, il faut noter que le lien entre T_b et le profil thermique atmosphérique est altéré en-dessous de $2 \mu\text{m}$.

Nous avons appliqué ce modèle pour les compositions obtenues avec deux schémas azotés donnant les résultats les plus extrêmes, le nominal et *GRIMECH*. Nous avons aussi calculé les spectres que l'on obtiendrait si l'atmosphère de la planète était à l'équilibre thermodynamique, avec NH_3 . Finalement nous avons fait un test d'une composition à l'équilibre thermodynamique mais sans NH_3 . Le schéma *GRIMECH* donne la plus forte abondance en ammoniac : dix et cent fois plus de NH_3 qu'avec le modèle nominal pour HD 209458b et HD 189733b, respectivement. Par conséquent, les raies de cette molécule sont visibles à la fois sur les spectres en émission et en transmission de HD 189733b à 1.9, 2.3, 3.0, 4.0, 6.1 et $10.5 \mu\text{m}$. On trouve la raie la plus importante pour HD 189733b à $10.5 \mu\text{m}$. L'amplitude de cette raie est suffisamment importante pour qu'elle puisse être observée. Certaines raies de NH_3 sont aussi visibles pour HD 209458b, très faiblement à 2.3, 4.0, $6.1 \mu\text{m}$, et de manière un petit peu plus soutenue à $10.5 \mu\text{m}$. Cependant, la faible amplitude de ces raies fait que la signature de cette espèce ne serait pas observable, à l'heure actuelle, pour cette planète.

La forme globale des spectres est due au continuum d'absorption de l'eau et aux collisions $\text{H}_2\text{-H}_2$ et $\text{H}_2\text{-He}$. En plus des contributions de NH_3 décrites précédemment, on remarque aussi la signature d'autres espèces. Celles-ci sont indiquées sur le spectre en transmission de la figure 3.27.

Pour le moment, notre code de transfert radiatif n'inclut pas la contribution de HCN dans les opacités. En se basant sur les abondances de HCN et les spectres présentés dans M11, nous nous attendons à ce que nos spectres soient sensibles à l'abondance de HCN. En effet, aux altitudes sondées par les observations, il y a presque deux ordres de grandeurs en moins de HCN avec le modèle nominal qu'avec *GRIMECH*, et *GRIMECH* donne une abondance de HCN similaire à celle de M11. Par conséquent, la signature spectrale de HCN trouvée par M11 à $14 \mu\text{m}$ devrait aussi être visible avec notre modèle *GRIMECH*. Une des prochaines améliorations à apporter à ce modèle est donc d'inclure l'absorption de HCN. Cette étape sera indispensable quand il s'agira de comparer nos résultats avec les observations.

Quelques données observationnelles ont été tracées sur les spectres de HD 189733b (Charbonneau et al. (2008); Grillmair et al. (2008); Swain et al. (2009b) pour le spectre en émission et Knutson et al. (2007b, 2009); Swain et al. (2008b); Beaulieu et al. (2008); Sing et al. (2009); Désert et al. (2009); Agol et al. (2010) pour le spectre en transmission) et HD 209458b (Deming et al. (2005); Knutson et al. (2007a); Swain et al. (2008a, 2009a) pour le spectre en émission et Beaulieu et al. (2010) et une moyenne entre les mesures de Richardson et al. (2006) et Knutson et al. (2009) réalisée par M11 pour le spectre en transmission), mais nous ne discuterons pas de l'accord entre les observations

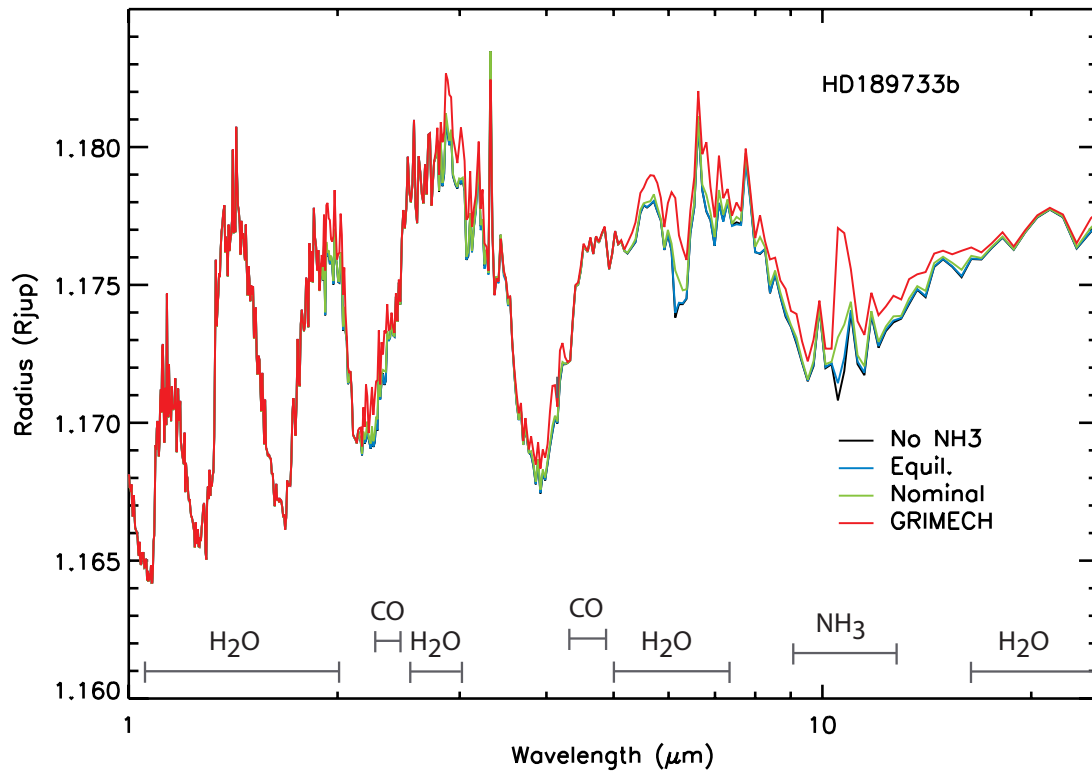


FIGURE 3.27 – Spectre synthétique en transmission de HD 189733b avec le modèle nominal (courbe verte) comparés à ceux correspondant au modèle *GRIMECH* (courbe rouge) et à l'équilibre thermodynamique (courbe bleue). La courbe noire est obtenue lorsque NH_3 est ôté du modèle. La forme globale du spectre est due aux collisions $\text{H}_2\text{-H}_2$ et $\text{H}_2\text{-He}$. Les espèces contribuant en plus à l'absorption sont indiquées.

et les spectres synthétiques étant donné que nous n'avons pas essayé de reproduire ces observables en utilisant plusieurs profils thermiques. Ces données observationnelles sont tracées uniquement à titre indicatif. On remarque pour HD 189733b que les observations de Grillmair et al. (2008) sont toutes au-dessus de notre spectre en émission entre 5 et 14 μm . Cela semble indiqué que notre profil thermique est un petit peu trop froid. Pour essayer de reproduire les observations de cette planète, il sera intéressant d'utiliser des profils plus chauds. Ce travail sera effectué en post-doctorat.

3.7 Composition atmosphérique avec un rapport C/O=1

Récemment, l'observation de WASP-12b suggère que ce Jupiter Chaud possède une atmosphère avec un rapport $\text{C/O} \geq 1$ (Madhusudhan et al., 2011), donc supérieur à celui que l'on trouve dans le Soleil actuel ($\text{C/O}=0.55$). L'atmosphère de WASP-12b serait alors riche en monoxyde de carbone. Un tel enrichissement en carbone pourrait aussi se retrouver dans l'atmosphère de nombreuses autres exoplanètes.

La composition élémentaire de HD 209458b et HD 189733b n'est pas non plus certaine. Il est possible que le rapport C/O ne soit pas solaire mais proche de 1. Nous avons donc voulu savoir quelle serait les compositions des atmosphères de HD 209458b et HD 189733b si celles-ci étaient enrichies en carbone. Nous avons supposé des abondances protosolaires élémentaires (Lodders and Palme, 2009) mais avons augmenté la quantité de carbone

afin d’avoir un rapport C/O égal à 1. Les abondances que nous avons prises sont dans la table 3.3. Le profil thermique utilisé est le même que précédemment, avec un rapport C/O solaire (figure 3.1).

Abondances	
H	0.910777608
He	0.088264493
C	4.416744×10^{-4}
O	4.416744×10^{-4}
N	7.455009×10^{-5}

TABLE 3.3 – Abondances élémentaires protosolaires (Lodders and Palme, 2009) modifiées pour avoir C/O = 1

Un tel enrichissement en carbone de l’atmosphère va se traduire par une production d’espèces avec beaucoup de carbone. L’utilisation de notre base C₀-C₂-N n’est alors pas forcément la plus adéquate, et un réseau chimique pouvant décrire des espèces plus lourdes, comme notre base C₀-C₆-N, est plus approprié. Nous avons donc utilisé pour cette étude la base C₀-C₆-N. Cependant, nous avons voulu savoir à quel point les résultats fournis par la base C₀-C₂-N s’éloignaient de ceux de la base C₀-C₆-N.

3.7.1 Résultats de la base C₀-C₂-N

Les résultats présentés dans cette partie sont à comparer avec la figure 3.5.

HD 189733b

Nous voyons sur la figure 3.28 que dans le bas de l’atmosphère, pour des pressions élevées, H₂O et CH₄ sont respectivement les réservoirs d’oxygène et de carbone avec une abondance de 7×10^{-4} . Ces deux molécules ont la même abondance (qui varie en fonction du niveau de pression) du bas de l’atmosphère jusqu’à ~ 0.1 mbar. En partant du bas de l’atmosphère, et en remontant vers des faibles pressions, la quantité de H₂O et de CH₄ diminue, en même temps que la quantité de CO augmente. A 20 bar, et jusqu’au haut de l’atmosphère, CO devient le composé réservoir de C et O. Au milieu de l’atmosphère (10 mbar par exemple), la quantité de CO a augmenté de 60% par rapport au cas C/O solaire, la quantité d’H₂O a baissé de 82% et celle de CH₄ a augmenté de 110%. H₂O et CH₄ sont tous les deux trempés vers 1 bar. En ce qui concerne HCN il y en a globalement plus qu’avec un rapport C/O solaire (un facteur 10 à 100 mbar). Cet écart diminue en allant vers les basses pressions. CO₂ est plus abondant dans le cas C/O=1 pour des pressions supérieures à 10 bars, mais devient moins abondant pour des pressions inférieures, malgré le fait que cette espèce soit trempée à 2 bars. NH₃ et CO₂ sont aussi trempés autour de 2 bars. OH est moins abondant d’un facteur 10 environ pour des pressions inférieures à 10 bars. H n’est que très légèrement moins abondant pour des pressions inférieures à 30 mbars, tout comme NH₃ pour des pressions inférieures à 10 mbars.

HD 209458b

Comme pour HD 189733b, dans le bas de l’atmosphère, CH₄ et H₂O sont les réservoirs de carbone et d’oxygène, respectivement, avec une abondance de 4×10^{-4} . Le reste de C et

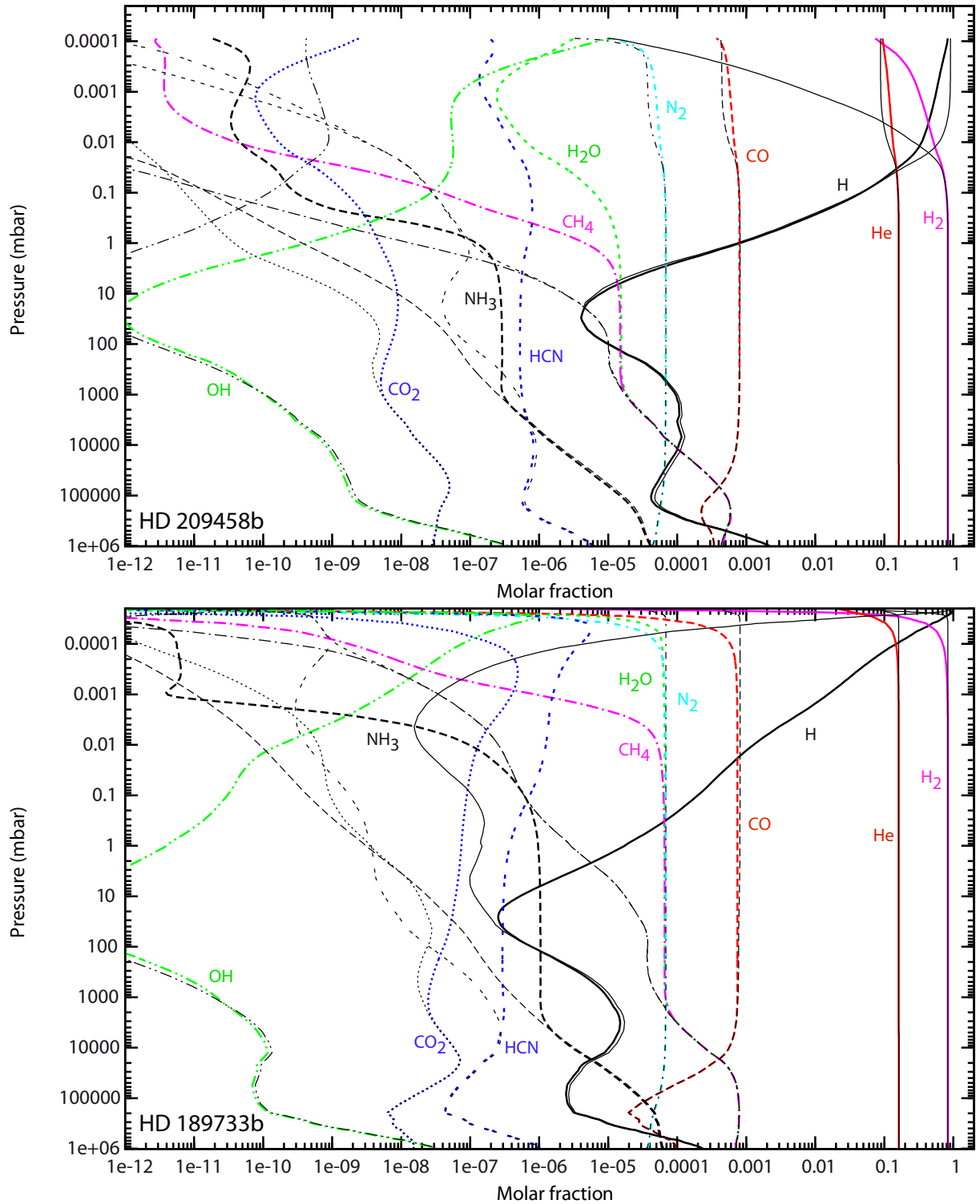


FIGURE 3.28 – Composition atmosphérique de HD 209458b (haut) et HD 189733b (bas) à l'état stationnaire avec le modèle nominal avec des abondances protosolaires élémentaires (Lodders and Palme, 2009), modifiées pour avoir un rapport C/O = 1. Il faut comparer cette figure avec la figure 3.5.

O est contenu dans CO qui a une abondance de 3×10^{-4} . A partir de 60 bars et pour des pressions inférieures, CO devient le composé majoritaire de carbone et d'oxygène. Alors que pour HD 189733b, CH₄, H₂O et N₂ ont la même abondance entre 1 bar et 0.1 mbar, dans le cas de HD 209458b, CH₄ et H₂O sont moins abondants que N₂. Comme pour HD 189733b, on observe que H₂O est moins abondant que dans le cas C/O solaire, mais CH₄ est plus abondant. Ces espèces sont toutes les deux trempées vers 1 bar, comme pour HD 189733b. CO₂ est moins abondant dans le cas C/O =1, que dans le cas C/O solaire. En revanche HCN est plus abondant dans ce cas-ci dans l'ensemble de l'atmosphère. HCN, CO₂ et NH₃ sont trempés autour de 1 bar.

Nous voyons que pour l'atmosphère des deux planètes, avec un rapport C/O=1, les abondances des principaux constituants H₂, H et He ne sont pas modifiées. Le monoxyde de carbone est plus abondant qu'avec un rapport C/O solaire. Par conséquent, H₂O est moins abondant, mais CH₄ et HCN le sont plus. On s'attend donc à voir une différence par rapport au cas C/O solaire sur les spectres en émission et en transmission. H₂O étant différent de l'équilibre thermodynamique, et étant une espèce qui module énormément les spectres, nous nous attendons aussi à avoir des différences entre « état stationnaire » et « équilibre thermodynamique » sur les spectres synthétiques que nous allons tracer.

Spectres

Afin d'étudier l'impact de la composition élémentaire sur les signatures spectrales, nous avons calculé les spectres synthétiques en émission et en transmission de HD 189733b et HD 209458b. Ce travail a été fait avec Nicolas Iro, en utilisant le même code que dans le paragraphe 3.6. Globalement, les spectres en émission correspondant au cas C/O solaire sont plus bas que le cas C/O=1 et indiquent donc une température de brillance plus faible (de presque 100 K à certains endroits). Le spectre C/O=1 de HD 189733b est donc plus proches des observations de Grillmair et al. (2008). Encore une fois, ici nous n'avons pas cherché à reproduire les observations en changeant le profil thermique. Les données observationnelles sont tracées uniquement à titre indicatif. On voit donc qu'en changeant uniquement la composition élémentaire d'une atmosphère, sans modifier le profil thermique, on obtient des températures de brillance plus élevées sur le spectre en émission. Cela suggère que les modèles utilisant une composition élémentaire solaire sous-estiment la composition atmosphérique de ces planètes.

L'apparence globale des spectres est modifiée principalement parce qu'il y a moins d'eau dans le cas C/O=1 que dans le cas C/O solaire. Pour le cas "solaire" (cas précédent, C/O protosolaire - 20% d'O), il y a peu de différence entre le spectre obtenu à l'équilibre thermochimique et à l'état stationnaire avec le modèle nominal. En revanche, dans le cas C/O=1, les spectres correspondant à l'équilibre thermochimique et à l'état stationnaire sont différents. Dans le cas solaire, H₂O avait la même abondance que ce soit à l'équilibre thermodynamique ou à l'état stationnaire, donc l'allure globale des spectres était la même. Pour le cas C/O=1, H₂O ne suit pas l'équilibre thermodynamique, puisque ce composé est trempé vers 1 bar. On observe alors une différence entre les spectres à l'état stationnaire et à l'équilibre thermodynamique. On observe que celui correspondant à l'équilibre chimique est toujours au-dessus de celui à l'état stationnaire. En raison de sa plus forte abondance, on observe que la bande d'absorption du méthane (dont le maximum est vers 3.3 μm) est beaucoup plus profonde dans le cas C/O=1.

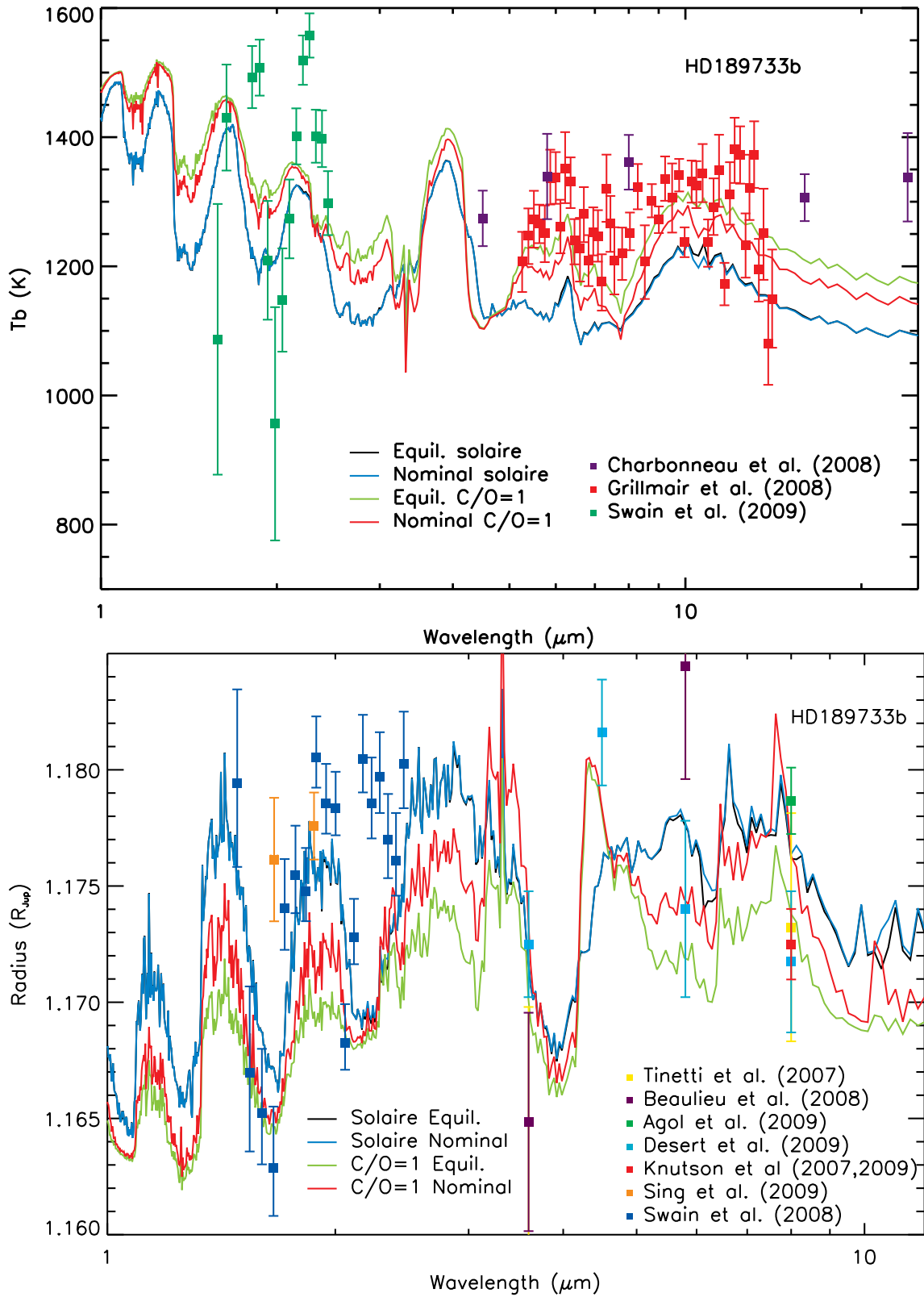


FIGURE 3.29 – Spectres synthétiques en émission (en haut) et en transmission (en bas) de HD 189733b à l'état stationnaire avec un rapport C/O = 1 (rouge), à l'équilibre thermodynamique avec un rapport C/O = 1 (vert), avec la composition atmosphérique précédente (solaire -20% d'O) à l'équilibre thermodynamique (noir) et à l'état stationnaire (bleu). Le spectre en émission est représenté en température de brillance (T_b). Des données observationnelles sont superposées.

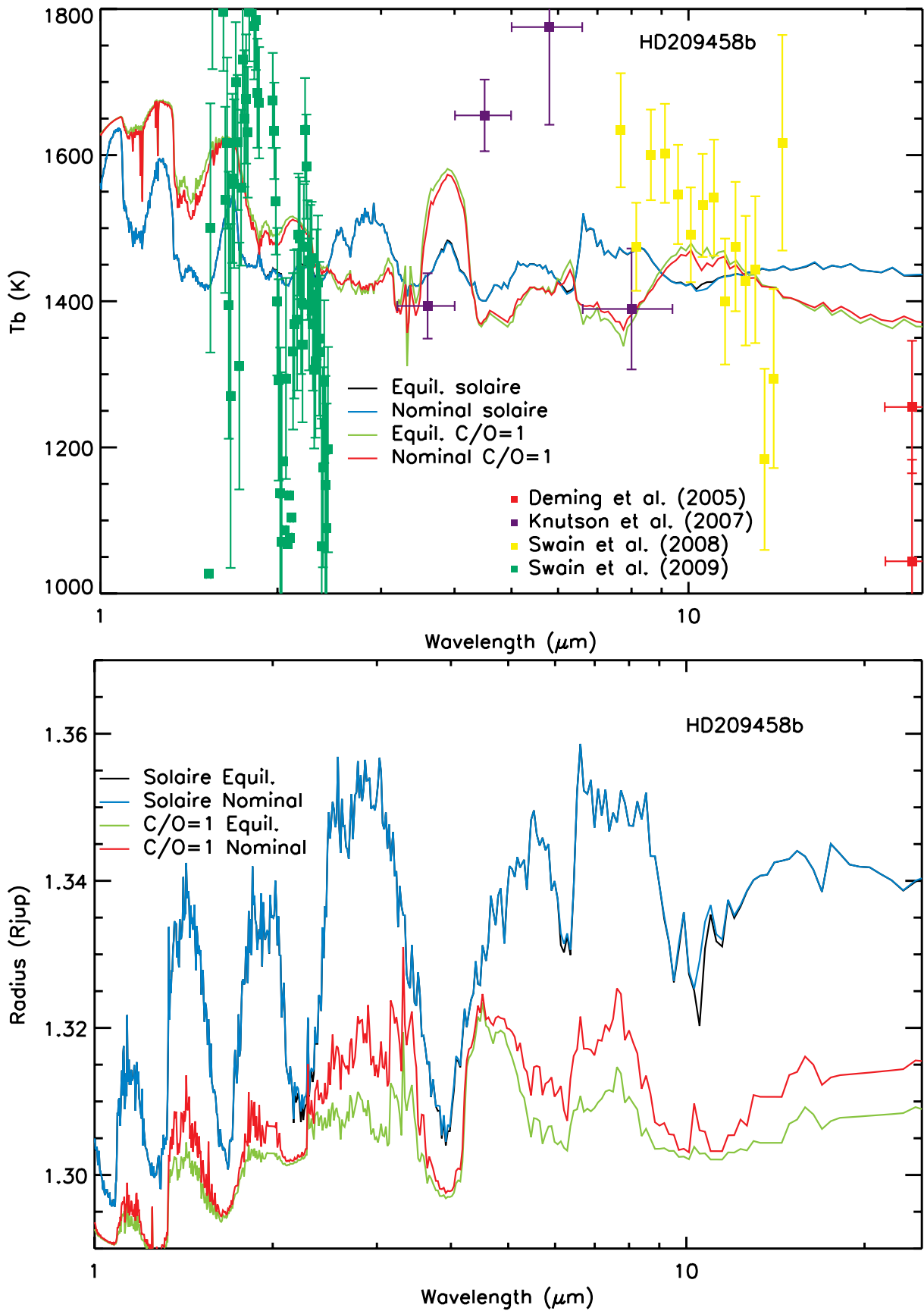


FIGURE 3.30 – Spectres synthétiques en émission (en haut) et en transmission (en bas) de HD 209458b à l'état stationnaire avec un rapport C/O = 1 (rouge), à l'équilibre thermodynamique avec un rapport C/O = 1 (vert), avec la composition atmosphérique précédente (solaire -20% d'O) à l'équilibre thermodynamique (noir) et à l'état stationnaire (bleu). Des données observationnelles sont superposées.

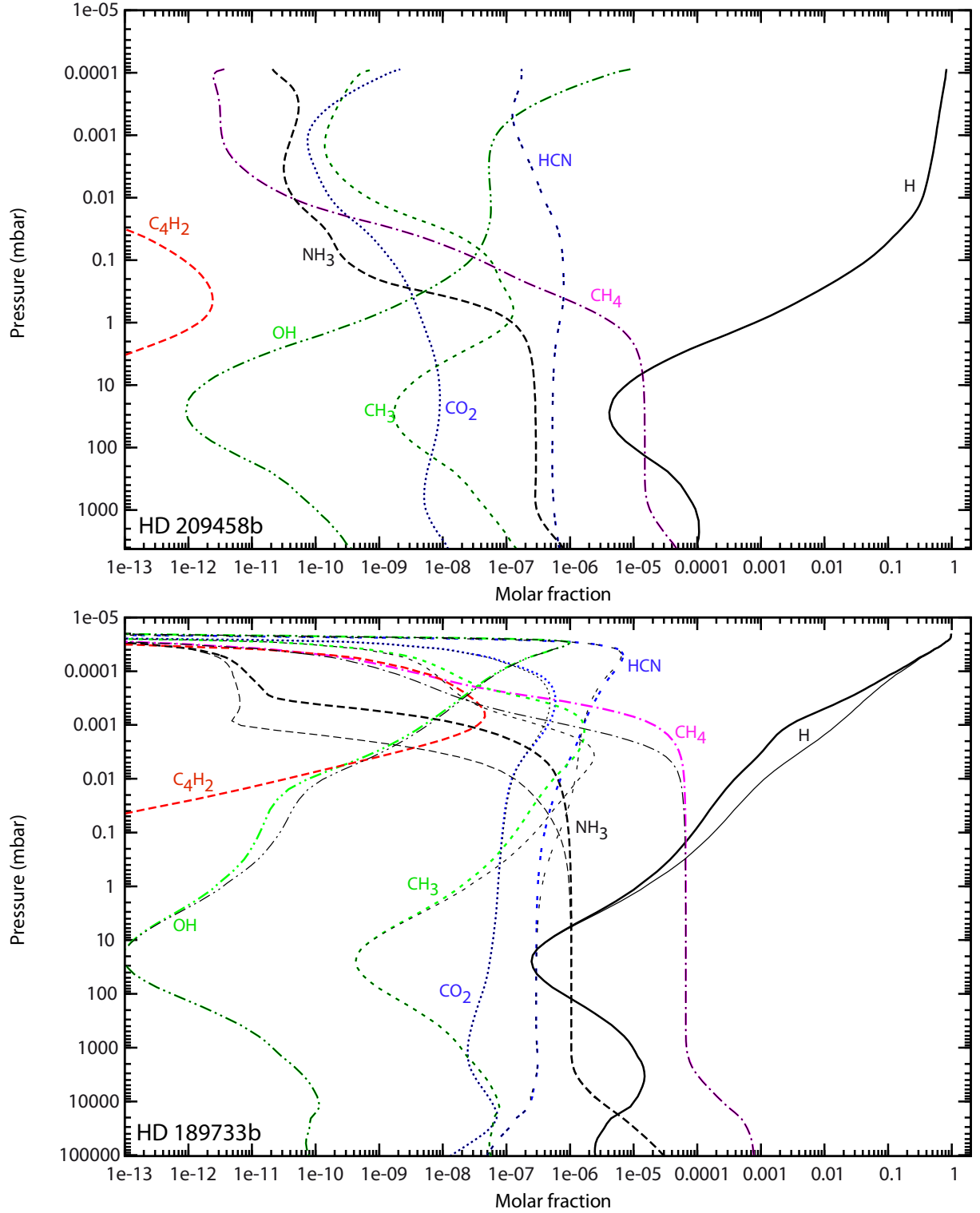
3.7.2 Résultats de la base C₀-C₆-N

FIGURE 3.31 – Composition atmosphérique de HD 209458b (haut) et HD 189733b (bas) à l'état stationnaire avec la base C₀-C₆-N (en couleur) avec des abondances protosolaires élémentaires (Lodders and Palme, 2009), modifiées pour avoir un rapport C/O = 1, comparées à la composition obtenue avec la base C₀-C₂-N (en fin trait noir).

La base C₀-C₆-N étant beaucoup plus importante que la base C₀-C₂-N (voir Chapitre 1, paragraphes 1.5 et 1.6), quelques réarrangements ont été nécessaires pour que le code puisse tourner. La discrétisation en altitude a été divisée par 2 pour avoir deux fois moins de niveaux. De plus, au lieu de modéliser l'atmosphère jusqu'à 1000 bars de pression, nous nous sommes limités à 100 bars pour HD 189733b et 4 bars pour HD 209458b. Même avec ces mesures, le modèle met trois fois plus de temps à atteindre l'état stationnaire qu'avec la base C₀-C₂-N.

La figure 3.31 montre les résultats obtenus pour HD 189733b et HD 209458b avec la base C₀-C₆-N, comparés à ceux obtenus avec la base C₀-C₂-N.

Pour HD 189733b, on observe quelques différences. Pour les espèces abondantes non représentées sur la figure (H₂, H₂O, CO, N₂ et He), les résultats sont identiques avec les deux bases. En revanche, pour les abondances de H, CH₄, CH₃, NH₃, HCN, CO₂ et OH, on remarque d'importantes différences (plus de 3 ordres de grandeurs à 10⁻³ mbar pour NH₃). Ces différences sont dues à la présence de C₄H₂ dans la base C₀-C₆-N, qui est absente de la base C₀-C₂-N. Cette molécule est abondante et absorbe entre 120 et 264 nm, ce qui est dans la gamme d'absorption de CH₄, NH₃, HCN, CO₂ et OH. H et CH₃ voient leurs abondances modifiées car ils sont les produits des photodissociations des autres molécules. Soulignons que les niveaux de tremp ne sont pas modifiés.

Pour HD 209458b en revanche, il n'y a aucune différence entre les deux résultats. On remarque d'ailleurs, en raison de la forte température de cette planète, que C₄H₂ est beaucoup moins abondante dans l'atmosphère, ce qui fait que cette molécule n'influence pas l'abondance des autres espèces, contrairement au cas de HD 189733b.

Il est intéressant de noter que les différences entre les deux bases sont observées à des niveaux où le flux UV joue un rôle. En effet ces bases ont été créées et validées dans des conditions où il n'y a pas de photodissociation.

Les différences entre les deux bases sont situées dans la haute atmosphère, une zone qui n'est pas sondée par les observations. Ces différences ne sont donc pas visibles sur les spectres observationnels de ces planètes. Cette étude nous permet de montrer à quel point notre base C₀-C₂-N est solide, et que, pour modéliser des atmosphères très chaudes ayant un rapport C/O ≤ 1, la base C₀-C₂-N est suffisante. Considérant aussi le temps de calcul nécessaire pour la base C₀-C₆-N, il est préférable d'utiliser la base réduite C₀-C₂-N quand cela est possible.

Pour des atmosphères plus froides où C₄H₂ est plus abondant, comme les Neptunes Chauds (~ 500 K), il faudra faire attention à la base utilisée. Un test préliminaire avec la base C₀-C₆-N sera nécessaire pour vérifier l'abondance de C₄H₂ et être sûr de ne pas négliger son effet.

3.8 Discussion et conclusion

En collaboration avec un spécialiste de la combustion, Roda Bounaceur, nous avons construit un schéma chimique C₀-C₂-N pour étudier la composition atmosphérique des Jupiters Chauds. C'est un modèle totalement innovant par rapport à ce qui se fait actuellement pour la photochimie des atmosphères chaudes. Celui-ci

- est dérivé de mécanismes intensivement utilisés pour des applications industrielles (en particulier pour des simulations de moteurs),

- a été soumis à des protocoles de validation approfondie dans une large gamme de températures, pressions et compositions,
- est basé sur des constantes de réactions individuelles qui n'ont pas été altérées dans le but d'optimiser l'accord entre le comportement collectif du réseau et les expériences (contrairement à la plupart des mécanismes de combustion). Ceci permet à l'utilisateur d'appliquer le réseau au-delà de son domaine de validation et d'ajouter sans risque des espèces et des réactions,
- utilise des mesures expérimentales pour quelques réactions endothermiques lorsque de robustes données sont disponibles, mais reproduit toujours l'équilibre thermodynamique avec une excellente précision.

Nous avons développé un modèle photochimique à 1D, basé sur ce schéma chimique, dans lequel nous avons inclus du transport vertical (diffusion turbulente et diffusion moléculaire) et des photodissociations. Nous avons appliqué ce modèle à deux Jupiters Chauds, HD 209458b et HD 189733b, et nous avons comparé nos résultats avec ceux de Moses et al. (2011).

De manière qualitative, nous avons les mêmes conclusions : les photodissociations n'ont pas un impact significatif sur la composition atmosphérique de HD 209458b, avec le profil thermique très chaud que nous supposons. L'atmosphère reste à l'équilibre thermodynamique pour des pressions supérieures à 1 bar. Pour des pressions plus faibles, le transport vertical affecte les abondances de HCN, NH₃, CH₄ et quelques espèces mineures associées. Pour HD 189733b, pour laquelle nous avons supposé un profil thermique moins chaud, nous trouvons que la composition atmosphérique est beaucoup plus sensible aux photolyses et au transport vertical. En effet, toutes les espèces sont affectées, excepté les principaux réservoirs, H₂, H₂O, CO et N₂.

En revanche, quantitativement, nous avons trouvé des différences significatives dans les abondances avec le modèle de Moses et al. (2011) (de plusieurs ordres de grandeurs dans le cas de HD 189733b), qui sont dues aux différents schémas chimiques utilisés. Ces différences sont moindres dans le cas de HD 209458b car la cinétique a moins d'importance. Les trempes de HCN et NH₃ sont particulièrement affectées, ainsi que celle de CH₄. La plupart des espèces sensibles à la photochimie dans la haute atmosphère le sont aussi. Ces importantes différences d'abondances n'ont pas de fort effet sur les spectres, à l'exception de NH₃ à 10.5 μm et, peut-être, de HCN dont les opacités ne sont pas encore prises en compte dans notre modèle. La confrontation de ces différents résultats avec les observations devra attendre des observations spectroscopiques plus précises (que l'on aura avec le JWST, l'E-ELT ou EChO).

Les profils thermiques utilisés pour étudier HD 209458b et HD 189733b, ainsi que les profils de diffusion turbulente, sont les mêmes que Moses et al. (2011). Ceux-ci sont issus de modèles de circulation générale (Showman et al., 2009). Cependant, la façon dont le coefficient de diffusion turbulente est extrait de ce type de modèle est sujet à discussion. Il s'agit de prendre la vitesse moyenne horizontale et de la multiplier par une longueur (généralement la hauteur d'échelle), ce qui ne garantit en rien de reproduire correctement les effets du mélange vertical. Une étude faite par Vivien Parmentier (communication privée) montre qu'en mettant des traceurs passifs dans le même modèle 3D, il trouve un profil de diffusion turbulente plus faible de deux ordres de grandeurs qu'avec la méthode des vitesses moyennes. Avant d'apprendre cela, nous avons choisi d'utiliser des profils de

GCMs pour pouvoir comparer nos résultats à ceux de M11. En effet, en choisissant les mêmes paramètres que M11, nous réduisons l'éventail de possibilités qui peuvent expliquer les différents résultats que nous trouvons. Nous pouvons donc affirmer sans aucun doute que les différents réseaux chimiques que nous utilisons sont la cause des différences de résultats que nous avons. Nous sommes donc conscients de l'incertitude qu'il y a sur le profil de diffusion turbulente et une nouvelle étude avec un autre profil de diffusion turbulente serait très intéressante. Ce travail sera effectué en post-doc.

La structure interne de ces planètes étant mal contrainte par les observations, nous avons choisi les mêmes profils que ceux de M11. Cependant, il faut noter que les profils thermiques que nous avons utilisés restent incertains. Récemment, Huitson et al. (2012) ont détecté du sodium dans l'atmosphère de HD 189733b lors de son transit. Les mesures effectuées grâce au *Space Telescope Imaging Spectrograph* du *Hubble Space Telescope* leur ont permis de déterminer un profil thermique pour cette planète. Il semblerait que HD 189733b soit plus chaude que HD 209458b entre 10^{-5} and 10^{-3} bar. Etant donné toutes les incertitudes qui existent sur leur structure physique, les résultats de nos modèles ne sont pas à considérer comme de réelles prédictions sur leur composition chimique, mais plus comme une étape dans le développement de modèles chimiques consacrés aux Jupiters Chauds et dans l'intercomparaison de modèles.

Pour illustrer la sensibilité des résultats au schéma cinétique, nous avons implémenté différents schémas chimiques pour décrire la chimie de l'azote. Ceux-ci sont soit optimisés (*GRIMECH*, *GDFKin*) soit non validés (*DEAN*). Nous avons étudié la diversité des résultats possibles et nous avons trouvé de grandes différences dans les domaines où la chimie hors équilibre prédomine. Le changement de schéma azoté affecte fortement les espèces trempées (HCN et NH_3) et la plupart des espèces (dont les hydrocarbures) dans la haute atmosphère de HD 189733b. Les compositions obtenues avec les différents schémas chimiques ont même une influence sur les spectres en émission et transmission. Pour HD 209458b, les écarts sont moins importants étant donné que l'atmosphère s'éloigne moins de l'équilibre. Cela montre à quel point il est important d'utiliser des réseaux chimiques validés, mais non optimisés, grâce à des expériences effectuées dans des conditions les plus proches possibles du domaine d'application. Ceci est vrai pour les Jupiters Chauds et sera encore plus crucial dans le cas d'atmosphères plus froides, comme GJ 1614b ou GJ 3470b par exemple, qui s'éloignent plus de l'équilibre thermodynamique et sont plus sensibles à la cinétique. De plus, bien que les gammes de pressions et températures et les éléments considérés dans les modèles de combustion s'accordent bien avec l'étude de l'atmosphère des Jupiters Chauds, le rapport entre la quantité d'hydrogène et les autres éléments sont différents. C'est aussi pour cette raison qu'il est important d'éviter d'utiliser des réseaux optimisés, qui ne permettent pas de modéliser des systèmes si riches en hydrogène.

La composition élémentaire des Jupiters Chauds n'est pas non plus un paramètre connu. Nous avons pris un rapport C/O protosolaire avec une déplétion de 20% d'oxygène, prenant en compte le fait qu'une partie de l'oxygène du disque protoplanétaire dans lequel ce sont formées ces planètes a été séquestrée sous forme de silicates et de métaux (Lodders, 2004). Nous avons fait ce choix là aussi pour pouvoir comparer nos résultats avec M11. En réalité la composition élémentaire de l'atmosphère est un paramètre libre et des études montrent que les Jupiters Chauds pourraient avoir un rapport C/O plus grand que le

rapport C/O solaire. Nous avons donc voulu étudier la composition de HD 189733b et HD 209458b avec un rapport C/O=1. Par rapport au cas C/O solaire, il y a plus de CO, CH₄ et HCN et moins de H₂O, CO₂ et OH. Les autres espèces, NH₃, H, N₂ et H₂, ne sont pas affectées par ce changement. Les spectres en transmission et en émission obtenus pour cette composition élémentaire sont différents de ceux obtenus avec une composition élémentaire solaire. Ceux en émission indiquent notamment une température de brillance plus élevée ce qui semble plus correspondre aux observations. Un rapport C/O supérieur au rapport C/O solaire semble donc une bonne piste à suivre pour la composition élémentaire de l'atmosphère de ces planètes.

Ces atmosphères riches en carbone contiennent des espèces carbonées plus lourdes que dans une atmosphère avec un rapport C/O solaire. Pour cette raison, nous avons développé une base chimique C₀-C₆-N, pouvant décrire la cinétique des espèces ayant jusqu'à 6 atomes de carbone. Pour un rapport C/O=1, nous avons comparé les résultats obtenus avec cette base avec ceux obtenus avec la base C₀-C₂-N. Pour HD 209458b, qui est très chaude, les deux modèles prédisent la même abondance pour toutes les espèces. Pour HD 189733b, moins chaude, les résultats sont les mêmes pour la plupart des espèces, excepté dans la haute atmosphère pour quelques espèces importantes (H, CH₄, CH₃, NH₃, HCN, CO₂ et OH). Néanmoins, ces différences étant situées à des niveaux de faibles pressions (au-dessus de 1 mbar), elles n'ont pas d'influence sur les spectres synthétiques que l'on peut modéliser à partir de nos simulations. Nous avons donc montré que pour des atmosphères très chaudes ayant un rapport C/O ≤ 1, la base C₀-C₂-N est robuste et peut être utilisée sans crainte. Il reste maintenant à modéliser ces mêmes atmosphères avec un rapport C/O > 1 pour savoir si la base C₀-C₂-N est suffisante dans ces cas là. Une attention particulière devra là aussi être portée aux atmosphères plus froides, qui devraient présenter pour certains hydrocarbures lourds, des abondances suffisamment importantes pour influencer sur les espèces telles que CO₂, CH₄, NH₃, HCN, ...

Il faut aussi noter que les conclusions de cette étude sur la composition chimique des Jupiter Chauds, qui proviennent de modèles utilisant un profil vertical 1D moyen, doivent être revues avec les effets de circulation atmosphérique horizontale. En effet, la circulation horizontale n'est pas incluse dans notre modèle, ni, à notre connaissance, dans les autres modèles photochimiques de Jupiters Chauds. Cependant, ce phénomène a une influence significative sur la composition chimique des atmosphères, à cause notamment de la forte dépendance longitudinale en température. L'influence du transport horizontal dans HD 209458b a été étudié et a fait l'objet d'un article que nous présentons dans le Chapitre 5 (Agúndez et al., 2012).

A chemical model for the atmosphere of hot Jupiters^{*}

O. Venot^{1,2}, E. Hébrard^{1,2}, M. Agúndez^{1,2}, M. Dobrijevic^{1,2}, F. Selsis^{1,2}, F. Hersant^{1,2}, N. Iro^{3,4}, and R. Bounaceur⁵

¹ Univ. Bordeaux, LAB, UMR 5804, 33270 Floirac, France
e-mail: venot@obs.u-bordeaux1.fr

² CNRS, LAB, UMR 5804, 33270 Floirac, France

³ Theoretical Meteorology group, Klimacampus, University of Hamburg, Grindelberg 5, 20144 Hamburg, Germany

⁴ LESIA, Observatoire de Paris, 5 Place Jules Janssen, 92195 Meudon, France

⁵ Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, LRGP UPR 3349 CNRS, Université de Lorraine, 1 rue Grandville, BP 20401, 54001 Nancy, France

Received 29 March 2012 / Accepted 1 August 2012

ABSTRACT

Context. The atmosphere of hot Jupiters can be probed by primary transit and secondary eclipse spectroscopy. Owing to the intense UV irradiation, mixing, and circulation, their chemical composition is maintained out of equilibrium and must be modeled with kinetic models.

Aims. Our purpose is to release a chemical network and the associated rate coefficients, developed for the temperature and pressure range relevant to hot Jupiters atmospheres. Using this network, we study the vertical atmospheric composition of the two hot Jupiters (HD 209458b and HD 189733b) with a model that includes photolyses and vertical mixing, and we produce synthetic spectra.

Methods. The chemical scheme has been derived from applied combustion models that were methodically validated over a range of temperatures and pressures typical of the atmospheric layers influencing the observations of hot Jupiters. We compared the predictions obtained from this scheme with equilibrium calculations, with different schemes available in the literature that contain N-bearing species, and with previously published photochemical models.

Results. Compared to other chemical schemes that were not subjected to the same systematic validation, we find significant differences whenever nonequilibrium processes take place (photodissociations or vertical mixing). The deviations from the equilibrium, hence the sensitivity to the network, are larger for HD 189733b, since we assume a cooler atmosphere than for HD 209458b. We found that the abundances of NH₃ and HCN can vary by two orders of magnitude depending on the network, demonstrating the importance of comprehensive experimental validation. A spectral feature of NH₃ at 10.5 μ m is sensitive to these abundance variations and thus to the chemical scheme.

Conclusions. Due to the influence of the kinetics, we recommend using a validated scheme to model the chemistry of exoplanet atmospheres. The network we release is robust for temperatures within 300–2500 K and pressures from 10 mbar up to a few hundred bars, for species made of C, H, O, and N. It is validated for species up to 2 carbon atoms and for the main nitrogen species (NH₃, HCN, N₂, NO_x). Although the influence of the kinetic scheme on the hot Jupiters spectra remains within the current observational error bars (with the exception of NH₃), it will become more important for atmospheres that are cooler or subjected to higher UV fluxes, because they depart more from equilibrium.

Key words. astrochemistry – planets and satellites: atmospheres – planets and satellites: individual: HD 209458b – planets and satellites: individual: HD 189733b – planetary systems

1. Introduction

So far, more than 700 exoplanets have been confirmed and thousands of transiting candidates identified by the space telescope *Kepler* (Batalha et al. 2012). Among them, hot Jupiters are a class of gas giants with orbital periods of a few days or less. They are found around ~0.5% of KGF stars (Howard et al. 2010, 2012). About 10% of them transit their host star, and their atmospheric composition and physical structure can be studied by transit spectroscopy (e.g. Charbonneau et al. 2000, 2008; Richardson et al. 2007; Tinetti et al. 2007; Sing et al. 2008; Swain et al. 2008a,b, 2009a,b; Huitson et al. 2012).

Although current observations are still limited and subjected to divergent interpretations, future instruments such as E-ELT, JWST (Gardner et al. 2006), EChO (Tinetti et al. 2012), and

FINESSE (Swain 2010) should provide better constraints on both the chemical composition and the temperature profiles of the nearby hot Jupiters like HD 189733b and HD 209458b. They will also be able to study more distant targets and deliver statistically significant trends about the nature of their atmospheres. Chemical modeling will be an important component of these studies. It will point to key observations able to distinguish between various hypotheses and will be used to analyze the observations and to constrain, for instance, the atmospheric elemental abundances.

The first models of hot Jupiter atmospheres assumed chemical equilibrium (e.g. Burrows & Sharp 1999; Seager & Sasselov 2000; Sharp & Burrows 2007; Barman 2007; Burrows et al. 2007, 2008; Fortney et al. 2008a). However, strongly irradiated atmospheres are unlikely to be at chemical equilibrium. Their intense UV irradiation (typically 10 000 times the flux received on the top of the atmosphere of Jupiter) and strong dynamics result in photolyses and diffusion/advection timescales that

^{*} Appendices are available in electronic form at <http://www.aanda.org>

are comparable to or shorter than the chemical ones. Deviations from the thermodynamic equilibrium have been discussed with timescale arguments (e.g. Lodders & Fegley 2002; Fortney et al. 2006, 2008b; Visscher et al. 2006, 2010; Madhusudhan & Seager 2010) or modeled with a few reactions describing the CO-CH₄ conversion coupled with the dynamics (Cooper & Showman 2006). A more detailed modeling requires the use of a photochemical kinetic network. A kinetic network is, in practice, a list of reactions and associated rate coefficients able to quantitatively describe (within a certain accuracy) the kinetics of a pool of species, usually the most abundant ones. Constructing such a network of reactions implies answering two major questions. One has to do with the completeness of the network: what are the species and the reactions connecting them that must be included? The other issue is the availability of the kinetic data, because the literature and databases may not provide the rate coefficients for some of the needed reactions or may provide conflicting values with no recommendation. These two issues are tightly connected and both depend on the considered range of temperatures and pressures. Eventually, and regardless of the methodology adopted to select the reactions and their rates, it is the ability to predict experimentally-controlled abundances that can validate the network or not.

To investigate the consequences of the strong UV incident flux on neutral species, photochemical models have been developed (Liang et al. 2003, 2004). Based on kinetics model dedicated to Jupiter's low-temperature atmosphere, these models however neglected endothermic reactions, which are in fact fairly efficient in such hot atmospheres. Line et al. (2010) have introduced some endothermic reactions to a similar Jovian photochemical scheme but most of the pre-existing reactions were not reversed. They were therefore not able to reproduce the thermodynamic equilibrium, which occurs in the deep atmospheres of hot Jupiters. Zahnle et al. (2009a,b) developed a photochemical model that considers the reversal of their whole set of two-body exothermic reactions. They selected their rate constants in the NIST database¹ based on the following criteria: relevance of temperature conditions, date of review, date of the experiment, and date of the theoretical study (in order of preference). Moses et al. (2011) developed a model that considered the reversal of all the reactions, including three-body reactions, ensuring reproduction of the thermodynamical equilibrium from the top to the deepest layers of the atmosphere. Their chemical scheme is derived from the Jupiter and Saturn models (Gladstone et al. 1996; Moses 1996; Moses et al. 1995b,a, 2000a,b) with further updates on the basis of combustion-chemistry literature. In the same manner, Line et al. (2011) developed a fully reversible kinetic model, to study the hot Neptune GJ 436b. None of these works discuss the validation of the chemical scheme against experiments. In addition, that computed abundances evolve towards the composition predicted by equilibrium calculations (at given pressure P and temperature T with no external irradiation or mixing) is by no means a validation of the kinetic network. Indeed, any network containing at least as many independent, reversible reactions as modeled species, in which the rates for the backward processes are derived from equilibrium constants and forward rates, will evolve toward the equilibrium predicted with the same equilibrium constants, regardless of the quantitative values of the forward rates, as illustrated in Fig. 1. Fortunately, and thanks to the physical conditions and elemental composition of hot Jupiter (and hot Neptune) atmospheres, we benefit from decades of intensive work in the field of combustion,

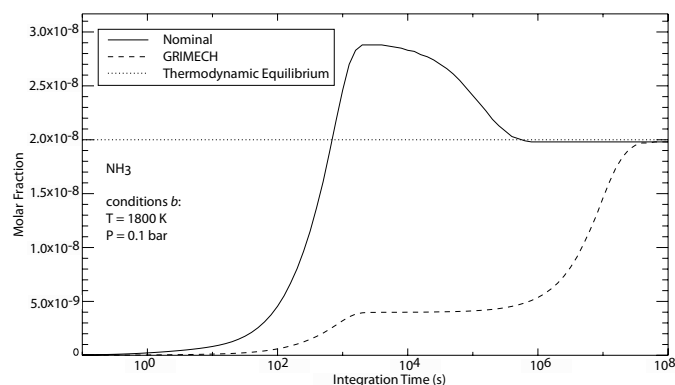


Fig. 1. Abundances of NH₃ as a function of time computed with two kinetic schemes that are fully reversed according to equilibrium constants but that differs by their nitrogen chemistry (nominal and GRIMECH as defined in Sects. 2.1.2 and 3.3). While they both converge towards the equilibrium (dotted line), they exhibit very different evolution. Initial condition is a mixture of H₂, CH₄, O₂, N₂, and He with solar elemental abundances.

which includes a vast amount of experiments, the development of comprehensive mechanisms², and the systematic comparison between the two. Therefore, we propose in the present work a new mechanism dedicated to the chemical modeling of hot atmospheres that is not adapted from previous Solar System photochemical models but instead derives from industrial applications (mainly combustion in car engines). Details about this chemical network and its range of validity are presented in Sect. 2.1.

We use this chemical network in a 1D model that includes photolyses and vertical transport, which has been previously used to study the atmospheric photochemistry of various objects in the Solar System: Neptune (Dobrijevic et al. 2010a), Titan (Hébrard et al. 2006, 2007), Saturn (Dobrijevic et al. 2003; Cavalié et al. 2009), and Jupiter (Cavalié et al. 2008) as well as extrasolar terrestrial planets (Selsis et al. 2002). We model the photochemistry of two hot Jupiters: HD 209458b and HD 189733b (Sect. 2.5). We study the departure from thermodynamic equilibrium and compare our results with those of Moses et al. (2011) (Sect. 3). We also investigate how including different reaction networks specific to nitrogen-bearing species influences the model results (Sect. 3.3) and the planetary synthetic spectra (Sect. 3.3.1).

2. The model

2.1. Kinetic network: from car engine to hot Jupiters

Significant progress has been made during the past decade in the development of validated combustion mechanisms. In the context of limiting the environmental impact of transportation, there is indeed a need for developing detailed chemical kinetic models that are more predictive and more accurate for the combustion of fuels. One part of the studies undertaken in the LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Nancy, France) concerns engine-fuel adaptation to improve the efficiency of engines and to limit the emission of pollutants. Gasoline and diesel

² In the field of combustion, a *mechanism* or reaction base is a network of reactions able to describe the kinetic evolution of a given pool of species. The mechanism includes the list of reactions and the associated rate coefficients, in a modified Arrhenius form, as well as the thermodynamic data for all the species involved in these reactions, which are required to calculate the equilibrium constants of the reactions and the rates of the reverse reactions.

¹ <http://www.kinetics.nist.gov/kinetics>

fuels contain many molecules belonging to several major hydrocarbon families. Biofuels contain also oxygenated species, such as alcohols and methyl esters. Oxidation and combustion of these complex blends occur by radical chain reactions involving hundreds of molecular and radical species and several thousand elementary reactions in the case of pure reference fuels, such as n-heptane, iso-octane, or cetane. The primary focus of the currently developed chemical models is to simulate the main combustion parameters (auto-ignition delay times, laminar flame speed, heat release), which are needed for the design of engines or burners, to estimate the fuel consumption, and to model the formation of some of the main regulated pollutants (carbon monoxide, nitrogen oxides, unburned hydrocarbons, and particulate matter). Most of these kinetic models were developed for industrial applications and have been validated in a range of temperatures, from 300 to approximately 2500 K, and for pressures from 0.01 bar to some hundred bar. What is worth noticing is the similarity of these temperature and pressure ranges with the conditions prevailing in hot Jupiters atmospheres, in the very layers where they influence the observed molecular features. In addition, combustion mechanisms mainly deal with molecules made of C, H, O, and N, which are also the main constituents of the molecules and radicals in these atmospheres. For this reason, we have decided to implement such a mechanism, which has already been applied successfully to many cases and systematically validated (Bounaceur et al. 2007), to study the atmosphere of hot Jupiters.

In this study we have used a C/H/O/N mechanism, whose core is a C₀–C₂ mechanism that includes all the reactions required to model the kinetic evolution of radicals and molecules containing fewer than three carbon atoms. This mechanism also contains some species with more than two carbon atoms, which are necessary to model the abundance of C₀–C₂ species. This mechanism does not include nitrogen species, except N₂ as a third body. Because nitrogen species, such as N₂, NH₃, HCN, and CN, are expected to be important constituents of hot Jupiter atmospheres, we completed this C₀–C₂ base with a validated sub-mechanism specifically constructed to model nitrogen species and all the cross-term reactions involved (for instance, reactions between alkanes and NO_x). These mechanisms do not use rate coefficients that have been adjusted by optimization procedures in order to fit experiments. Their values are those recommended for the individual processes by the main kinetics databases for combustion (Tsang & Hampson 1986; Manion et al. 2008; Smith et al. 1999; Baulch et al. 2005). The list of the reactions and their rate coefficients are available in the online database KIDA: KInetic Database for Astrochemistry³ (Wakelam et al. 2012). The final mechanism includes 957 reversible and 6 irreversible reactions (see Sect. 2.1.3), involving 105 neutral species (molecule or radical). Helium is also included in this mechanism and plays the role of third body in some reactions.

2.1.1. C₀–C₂ reaction base

The C₀–C₂ reaction base we use was developed for industrial applications, was first presented by Barbé et al. (1995), and has been continuously updated (Fournet et al. 1999; Bounaceur et al. 2010). This mechanism is designed to reproduce the kinetics of species with fewer than three carbons. It includes all the unimolecular or bimolecular reactions involving radicals or molecules containing no more than two carbon atoms.

This mechanism was built by using a reaction grid, as proposed by Tsang & Hampson (1986). All unimolecular and bimolecular elementary forward reactions involving the considered reacting species were systematically written. Reacting species include 46 compounds (19 molecules and 27 radicals), which were ranked according to the molecular formula O_xC_yH_z (with *x* varying from 0 to 3, *y* from 0 to 2, and *z* from 0 to 6): CO, H₂, H₂O, O₂, H₂O₂, CH₄, H₂CO, CH₃OH, CO₂, CH₃OOH, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₂CO, CH₃CHO, C₂H₅OH, C₂H₅OOH, CH₃COOOH, cC₂H₄O (Ethylene Oxide), C, CH, ¹CH₂ (singlet), ³CH₂ (triplet), O(³P), H, OH, OOH, CH₃, HCO, CH₂OH, CH₃O, CH₃OO, C₂H, C₂H₃, C₂H₅, CHCO, CH₂CHO, CH₃CO, C₂H₅O, C₂H₄OOH, C₂H₅OO, CH₃COOO, CH₃OCO, CO₂H, 1-C₂H₄OH and 2-C₂H₄OH (ethyl radical isomers, 1-hydroxy, and 2-hydroxy). This ranking permits the part of the mechanism related to pyrolysis reactions to be separated easily from the one related to oxidation or combustion. The mechanism also includes 14 species containing three or four carbon atoms: C₃H₈, C₄H₈, C₄H₁₀, C₂H₅CHO, C₃H₇OH, C₃H₇O, C₄H₉O, C₂H₆CO, C₃H₈CO, C₂H₃CHO, n-C₃H₇, i-C₃H₇ (isopropyl and n-propyl radical isomers), 1-C₄H₉ and 2-C₄H₉ (1-butyl and 2-butyl radical isomers).

This C₀–C₂ mechanism has been widely validated in the 300–2500 K, 0.01–100 bar range for several types of reactors, such as shock-tubes, perfectly stirred reactors, plug-flow reactors, rapid compression machines, and laminar flames (e.g. Battin-Leclerc et al. 2006; Bounaceur et al. 2007; Anderlohr et al. 2010; Bounaceur et al. 2010; Wang et al. 2010). Obviously, it is not possible to describe all these validations in detail, but we can mention, for instance, the very recent work of Dirrenberger et al. (2011) who has studied the laminar burning velocity of several mixtures including air, hydrogen, and components of natural gas experimentally and modeled it with success. Laminar burning velocities are important parameters in many areas of combustion science, such as the design of burners and the prediction of explosions. They also play an essential role in determining several important aspects of the combustion process in spark ignition engines. These experiments were done in specific mixtures, containing nitrogen in the sole form of N₂ and in which nitrogen species produced from N₂ (NO_x in the typical mixtures used in combustion) do not significantly affect the outcome, in order to validate the C₀–C₂ mechanism itself. Therefore, a model including only the C₀–C₂ base would not be accurate to predict the abundance of C₀–C₂ species in this range of *P* and *T* when applied to mixtures containing or producing (by reaction with N₂) significant levels of nitrogen species other than N₂.

2.1.2. Nitrogen reaction base

In our nominal model, the subnetwork for the nitrogen bearing species was derived from Konnov (2000, 2009) and Coppens et al. (2007). It is based on a comprehensive analysis of the combustion chemistry of nitrogen oxides (Konnov & De Ruyck 1999a), ammonia (Konnov & De Ruyck 2000b), hydrazine (Konnov & De Ruyck 2001b), and modeling of nitrogen oxides formation in different combustion systems (Konnov & De Ruyck 1999b, 2000a, 2001a). The mechanism was tested at the California Institute of Technology, USA, and found to be suitable for steady one-dimensional detonation and constant volume explosion simulations (Schultz & Shepherd 1999). It was also preferred by the researchers at the University of Bielefeld, Germany, to analyze flame structure and NO reburning in C₃ flames (Atakan & Hartlieb 2000). In addition, we

³ <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr>

consider a few additional pathways for HCN oxidation from Dagaut et al. (2008).

Validations of our nominal subnetwork for nitrogen-bearing species were made on the basis of experimental data obtained, for instance, by oxidation of HCN in a silica jet-stirred reactor (JSR) at atmospheric pressure and from 1000 to 1400 K (Dagaut et al. 2008), or by studying laminar flame speeds in NH_3 - N_2O mixtures (Brown & Smith 1994). The nitrogen mechanism includes 42 species (molecule or radical): NO_3 , HONO_2 , CH_3ONO , CH_3NO_2 , HNO_2 , CH_3NO , NO_2 , HONO , HCNN , HCNO , N_2O , NCO , HNO , HOCN , NNH , H_2CN , $\text{N}(^4\text{S})$, CN , HNCO , NO , NH , NH_2 , HCN , NH_3 , N_2 , N_2O_4 , N_2O_3 , N_2H_2 , N_2H_3 , N_2H_4 , HNNO , HNOH , HNO_3 , NH_2OH , H_2NO , CNN , H_2CNO , C_2N_2 , HCNH , HNC , HON and NCN .

For comparison, we also used other nitrogen submechanisms, which are presented in Sect. 3.3 with the corresponding results.

Because the mechanism we use was created from individual processes and validated without any optimization of their reaction coefficients, its application outside the condition range of validation is not problematic. This is a problem, for instance, with the well-known combustion mechanism GRI-Mech 3.0⁴ (Smith et al. 1999), proposed by Gas Research Institute, which is an optimized mechanism designed to model natural gas combustion. Optimization makes the model extremely accurate within the optimization domain, but its application beyond is risky (Battin-Leclerc et al. 2011).

2.1.3. Reversible reactions: kinetics vs. thermodynamics

For most reversible reactions, rate coefficients are only available for the exothermic (forward) direction. The rate constant for the endothermic (reverse) direction, $k_r(T)$, is then calculated as the ratio between the forward rate constant $k_f(T)$ and the equilibrium constant $K_{\text{eq}}(T)$, calculated with thermodynamical data, as explained in Appendix A. However, rate coefficients have sometimes been measured for both directions. In such cases, the ratio $k_f(T)/k_r(T)$ departs from $K_{\text{eq}}(T)$ because different uncertainties affect the rate coefficients and the thermodynamic data. The computation of $k_r(T)$ using $K_{\text{eq}}(T)$ ensures the consistency between kinetics and thermodynamics by making the kinetic model evolve strictly toward the thermodynamic equilibrium that we calculate. Nevertheless, this choice may not always be the best. It results in the propagation into $k_r(T)$ of both the errors affecting $k_f(T)$ and $K_{\text{eq}}(T)$. Indeed, thermodynamic parameters used to calculate $K_{\text{eq}}(T)$ are not free of error, and are regularly updated just as kinetic data. In the field of combustion, for small species, such as CH_4 , CH_3 , and OH , it is common to use experimentally measured kinetic rates, rather than thermodynamical reversal, when they are available in the relevant temperature range. There is no obvious rule in this matter, but validation of the mechanism with out-of-equilibrium experiments seems the only practical way to choose between different rates. This is the criterion that we use, and our nominal network uses thermodynamical reversal for most of the reactions but not for three important ones. These reactions affect the unimolecular initiations (or thermal dissociation reactions) of methane into methyl and hydrogen radicals,



of ethane into two methyl radicals,



and of hydrogen peroxide into two hydroxyl radicals,



At high temperature, chemical kinetics is very sensitive to these three reactions, which have been widely studied experimentally (Baulch et al. 1994; Golden 2008; Troe 2011). Therefore, we use the kinetic data measured experimentally for the forward and the reverse directions instead of calculating the reverse rate constants using thermodynamic parameters.

2.1.4. Excitation of oxygen and nitrogen atoms

Photodissociations produce excited states of oxygen ($\text{O}(^1\text{D})$) and nitrogen ($\text{N}(^2\text{D})$) that are not treated in the original combustion mechanisms. Therefore, we added 19 reversible reactions to the C/H/O/N mechanism, which describe the kinetics of $\text{O}(^1\text{D})$ and $\text{N}(^2\text{D})$, including radiative and collisional desexcitation. These reactions rates are taken (or have been estimated) from Okabe (1978), Herron (1999), Umemoto et al. (1998), Balucani et al. (2000a), Sato et al. (1999), Balucani et al. (2000b), and Sander et al. (2011).

2.2. Test of the chemical scheme with a 0D model

In addition to our 1D model, we have also developed a simple 0D model that computes the chemical evolution of a mixture at constant temperature and pressure. It includes neither mixing with another mixture nor photolyses. We used this 0D model to compare the composition found at steady state with the abundances at thermodynamic equilibrium (calculated with the code TECA, described in Appendix B) for several couples of pressure-temperature. Figure 2 illustrates this comparison with four species. First, we used a version of our nominal scheme in which *all* the reactions are reversed, in agreement with their equilibrium constant. The computed abundances converge exactly towards the equilibrium values with negligible numerical differences. Then, we used our nominal model in which some reactions are not reversed according to their equilibrium constant but using rate coefficients measured experimentally. In this case, the abundances reached at steady state departs from the predicted equilibrium. This departure remains very small: below 1% for most species and always below 5%. However, one can see that the kinetic evolution can be significantly different, both in terms of abundances and timescales.

2.3. The 1D model

To model the chemical composition of the atmosphere of the hot Jupiters HD 209458b and HD 189733b, we use our 1D time-dependent model, described in Dobrijevic et al. (2010a). As an input of the model, we give a pressure-temperature profile for the atmosphere of the planet being studied. This profile is then divided into discrete uniform layers with a thickness $\Delta z = \frac{H(z)}{8}$, where $H(z)$ is the pressure scale height. The grid contains ~ 300 layers. Then the 1D kinetic model resolves the continuity equation (Eq. (4)) as a function of time, for each species and atmospheric layer, until a steady state is reached.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = P_i - n_i L_i - \text{div}(\Phi_i \vec{e}_z) \quad (4)$$

⁴ http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

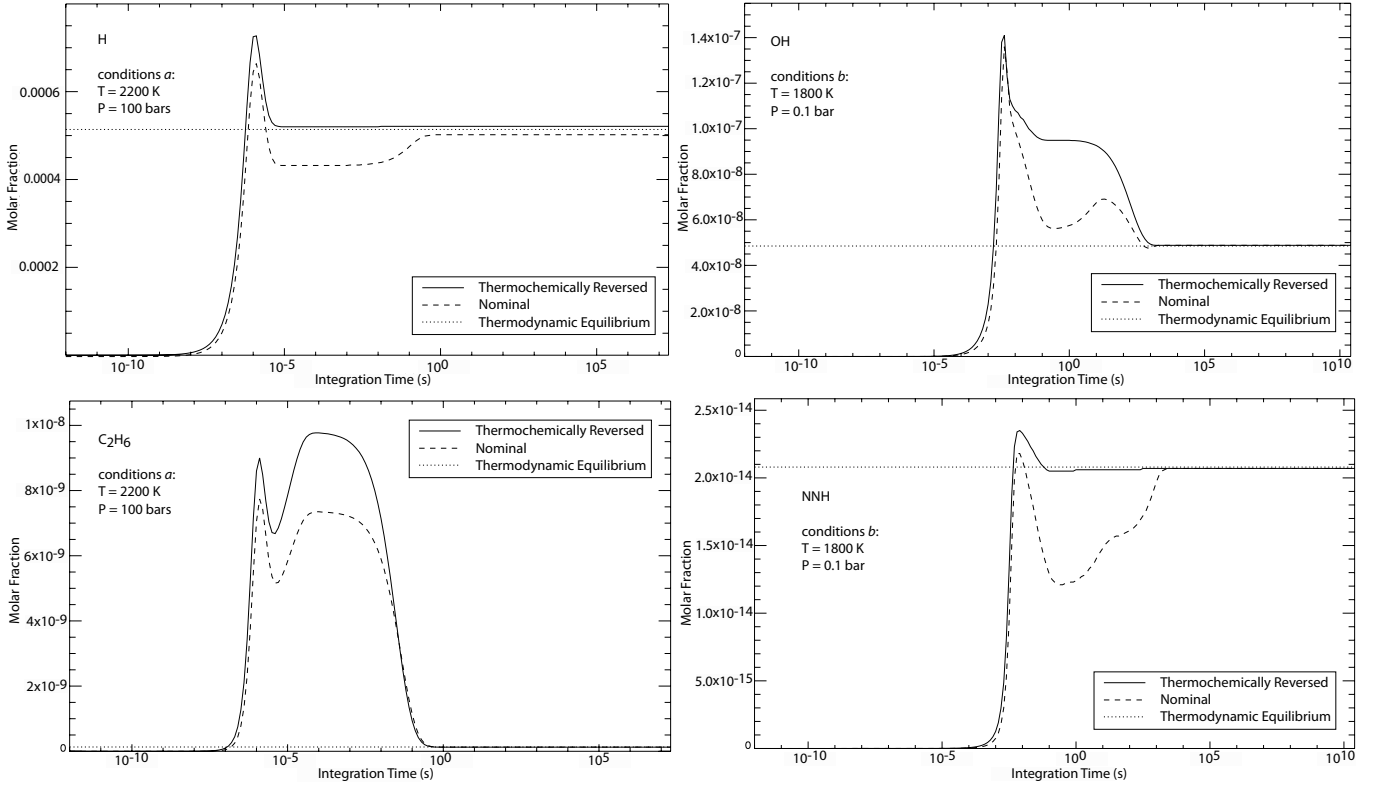


Fig. 2. Comparison between the thermodynamic equilibrium (dotted line) and the evolution of some molecular abundances in the 0D model, with two different schemes: the thermochemically reversed model (solid line) and the nominal model (dashed line) as a function of integration time at different temperature-pressure points. Initial condition is a mixture of H_2 , CH_4 , O_2 , N_2 , and He with solar elemental abundances.

where n_i the number density of the species i (cm^{-3}), P_i its production rate ($cm^{-3} s^{-1}$), L_i its loss rate (s^{-1}), and Φ_i its vertical flux ($cm^{-2} s^{-1}$) that follows the diffusion equation,

$$\Phi_i = -n_i D_i \left[\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{H_i} + \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} \right] - n_i K \left[\frac{1}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial z} \right], \quad (5)$$

where K is the eddy diffusion coefficient ($cm^2 s^{-1}$), D_i is the molecular diffusion coefficient ($cm^2 s^{-1}$), and H_i the scale height of the species i .

At both upper and lower boundaries, we impose a zero flux for each species.

2.4. Photochemistry

We add a set of 34 photodissociations to the thermochemical scheme, which are presented in Appendix D. As we can see in Fig. 3, for HD 209458b and HD 189733b, UV flux penetrates down to a pressure of about 1 bar, where the temperature is higher than 1500 K. At these temperature and pressure, endothermic reactions do matter, which implies that photochemistry and thermochemistry are coupled in such highly irradiated atmospheres. We used absorption cross sections at the highest available temperature (i.e. 370 K at maximum, which is low compared to the temperatures in the atmosphere of hot Jupiters (see Fig. 4)).

To calculate the photodissociation rates in all the layers of the atmosphere, we computed the stellar UV flux as a function of pressure and wavelength, taking molecular absorption by 22 species (Appendix D) and Rayleigh scattering into account. Actinic fluxes are calculated with a resolution of 1 nm (which is also the resolution we adopted for the absorption cross-sections), assuming a plane parallel geometry and

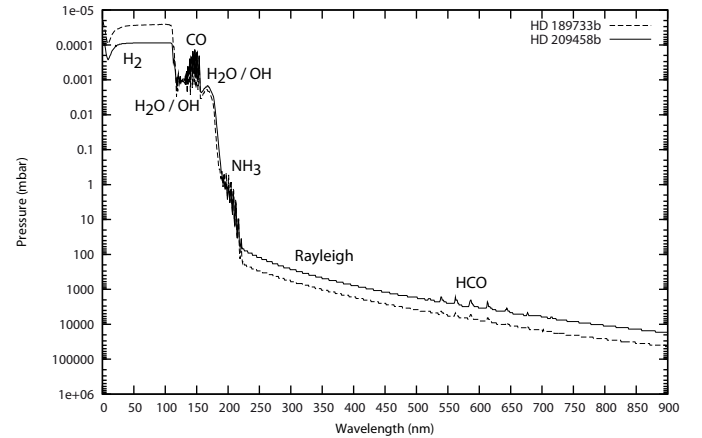


Fig. 3. Penetration of UV flux in the atmosphere of HD 209458b and HD 189733b at the steady state in function of wavelength. Plots represent the level where the optical depth $\tau = 1$. The name of the compounds responsible for the main absorption at different wavelengths is indicated.

an incidence angle θ of 48° (as done in Moses et al. 2011, because $\langle \cos \theta \rangle = 2/3$ ($\theta \approx 48^\circ$) is the projected-area weighted average of the cosine of the stellar zenith angle over the planetary disk in secondary-eclipse conditions). Multiple Rayleigh scattering is coupled with absorption through a simple two-stream iterative algorithm (Isaksen et al. 1977).

2.5. Application to hot Jupiters: HD 209458b and HD 189733b

HD 209458b and HD 189733b are transiting planets around nearby bright stars. Their atmospheres have been studied by

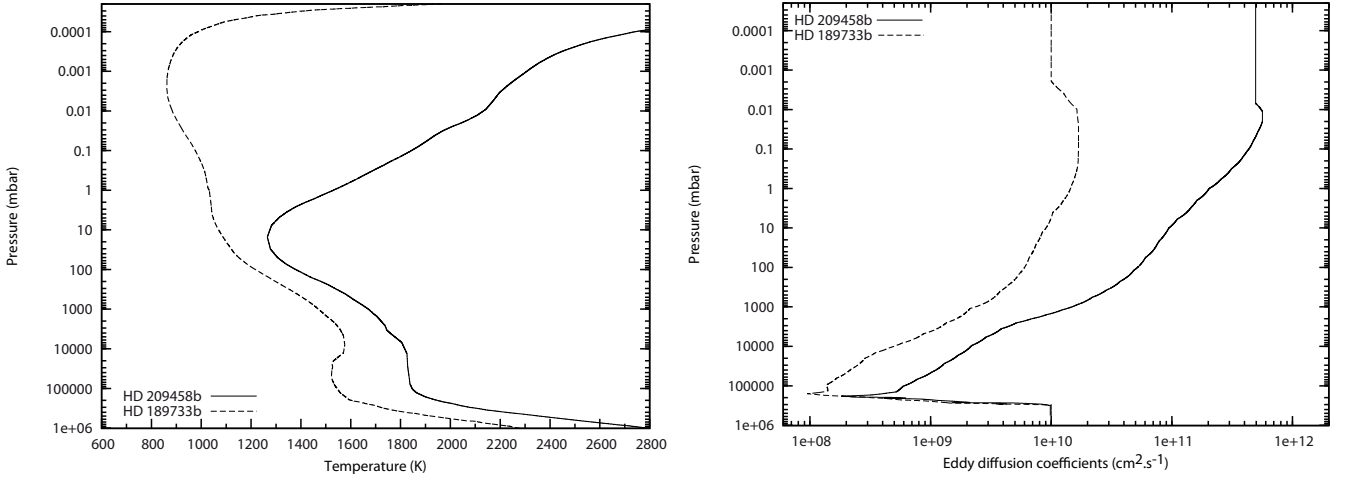


Fig. 4. Pressure-temperature profiles (*left*) and eddy diffusion profiles (*right*) of HD 189733b and HD 209458b (from Moses et al. 2011).

their transmission spectrum obtained during the primary transit and their day-side emission spectrum measured at the secondary eclipse. These observations can be used to constrain the thermal profile (Swain et al. 2009a; Madhusudhan & Seager 2009) and to detect the spectral signature of atmospheric compounds (Charbonneau et al. 2002; Tinetti et al. 2007; Swain et al. 2008b; Grillmair et al. 2008; Langland-Shula et al. 2009; Swain et al. 2009a,b; Beaulieu et al. 2010).

In this preliminary study, we do not compare the results of our model with these observations for two reasons. First, there is no consensus yet on the actual constraints that can be drawn from these measurements. Secondly, such a comparison would imply addressing the effects of circulation on the composition and exploring all the range of possible elemental abundances for these objects. Several recent works claim that observations of some hot Jupiters imply enhanced elemental C/O ratios (Madhusudhan et al. 2011a,b). With C/O ratios close or above unity, species with more than two carbon atoms will be important, and our C_0 – C_2 network does not allow us to study them. For these reasons, we are implementing a C_0 – C_6 mechanism and a coupling with atmospheric circulation, which will be described in further studies. At this stage, our main goal is to compare the results of our model with already published works, in particular Moses et al. (2011, hereafter M11). We could also have compared our results with those of Zahnle et al. (2009a), who explored a broader range of conditions, included sulfur-bearing species and various elemental compositions. We decided to restrict our comparison with M11 because their model, like ours, only includes species made of C, H, O, and N (and He), and also because M11 have already made a comparison between their results and those of Zahnle et al. (2009a) showing only little discrepancies when the same conditions are considered. We used the same conditions (P - T profiles, eddy diffusion, elemental abundances) as in M11, so that differences should only come from kinetics (and photochemistry in the upper atmosphere), which represents the novelty of our approach.

2.5.1. Physical properties and composition

The physical properties of HD 209458b have been refined by Rowe et al. (2008) and are presented in Table 1, with some properties of the host star. Properties of HD 189733b and HD 189733 come from Southworth (2008, 2010).

To compare the outcomes of the two models (Sect. 3.2), we used the temperature and eddy diffusion profiles published

Table 1. Properties of the systems HD 209458 and HD 189733.

	HD 209458	HD 189733
Distance Sun-Star (pc)	47	19.3
Distance Planet-Star (AU)	0.047	0.03142
$M_p(M_{\text{Jup}})$	0.69 ± 0.01	1.150 ± 0.028
$R_p(R_{\text{Jup}})$	1.339 ± 0.002	1.151 ± 0.036
$\rho_p(\rho_{\text{Jupiter}})$	0.26 ± 0.04	0.755 ± 0.066
$g_0(\text{m s}^{-2})$	9.54 ± 0.69	21.5 ± 1.2
P_{orbit} (days)	3.5247489(2)	2.21857578(80)
$M_*(M_{\odot})$	1.083 ± 0.005	0.840 ± 0.030
$R_*(R_{\odot})$	1.118 ± 0.002	0.752 ± 0.023
Spectral type	G0 V	K1 V–K2 V

Notes. The 1σ uncertainty in P_{orbit} is given in parentheses in units of the last digits.

in M11 (Fig. 4). Also following M11, we assumed protosolar elemental abundances (Lodders & Palme 2009) for both planets, with 20% of depletion for oxygen (sequestered along with silicates and metals). We started our time-dependent modeling with the thermodynamic equilibrium abundances calculated with TECA (an equilibrium model described in Appendix B) at each level of the atmosphere.

2.5.2. UV spectral irradiance

As HD 209458 is a G0 star (Table 1), we use the UV spectral irradiance of the Sun for this star. For the star HD 189733, a K1–K2 star (Table 1), the UV spectrum has been provided to us by Ignasi Ribas (priv. comm.). It is based on FUSE and HST observations of the star ϵ Eridani, a proxy of HD 189733 (similar type, age, and metallicity), in the 90–330 nm range. Between 0.5 and 90 nm, it is based on data from the X-exoplanets Archive at the CAB (Sanz-Forcada et al. 2011). Above 330 nm, we use a synthetic spectrum calculated with the stellar atmosphere code Phoenix (Hauschildt et al. 1999). This model for the UV spectrum of HD 189733 differs slightly from the one chosen in M11. We also tested our model with the spectrum used by M11 and found negligible differences at the pressure levels we model.

3. Results

3.1. Nominal model

First of all, we checked that our kinetic model reproduces the thermodynamic equilibrium, in the absence of vertical mixing

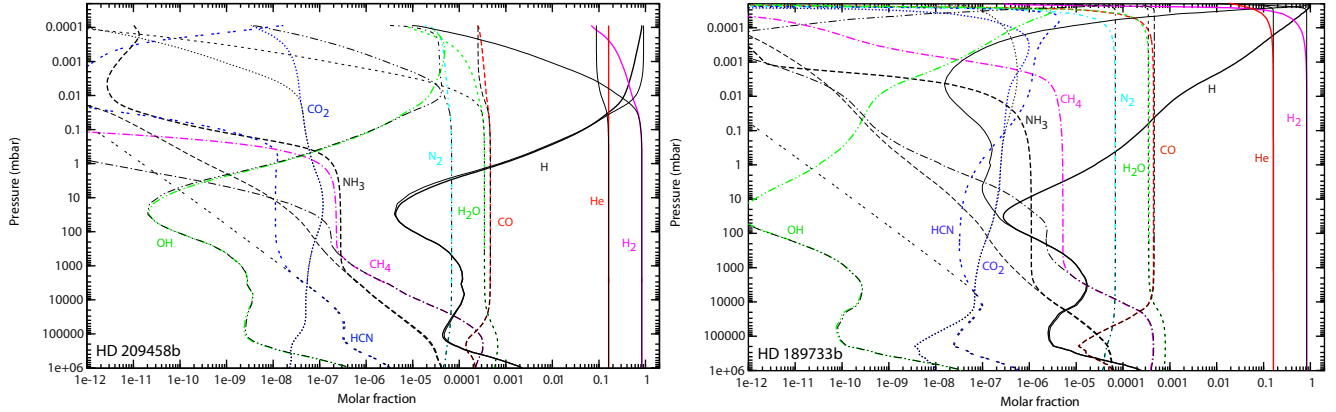


Fig. 5. Steady-state composition of HD 209458b (*left*) and HD 189733b (*right*) calculated with our nominal model (color lines), compared to the thermodynamic equilibrium (thin black lines).

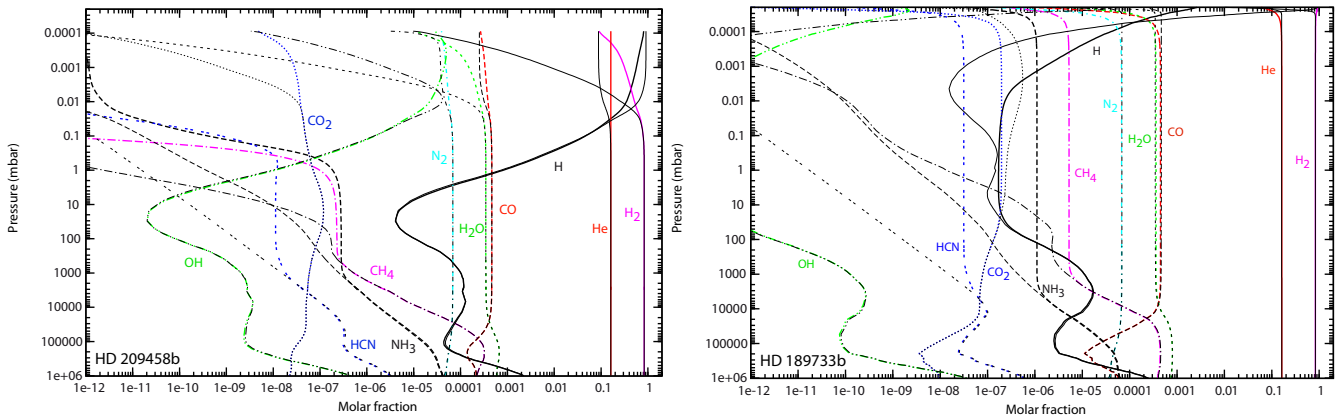


Fig. 6. Steady-state composition of HD 209458b (*left*) and HD 189733b (*right*) calculated with our nominal model without photodissociation (color lines), compared to the thermodynamic equilibrium (thin black lines).

and photodissociation. We obtained differences lower than a few percent, as found with the 0D model (see Sect. 2.2). For both planets, the homopause is always found above the 1×10^{-5} mbar level, which is beyond the range of pressure that we model. As a consequence, and although it is included, molecular diffusion does not affect our results.

Figure 5 shows the steady-state composition of the atmosphere of HD 209458b and HD 189733b, with vertical transport and photodissociations, while in Fig. 6, photodissociations have been removed. Comparing Figs. 5 and 6 shows us the influence of photolyses. Although HD 209458b receives a higher UV flux than HD 189733b, we can see that UV photons have little effect on the composition of HD 209458b, while they have significant influence on the chemistry of HD 189733b. This is because the temperature is higher in HD 209458b so that the chemical timescales are significantly shorter than the lifetime of species against photolyses, so in HD 209458b, kinetics dominate over photodissociations, even at high altitude. In HD 189733b, however, photodissociations affect the composition down to about the 10 mbar level. This is particularly noticeable for H and OH abundances. The production of H is dominated by the photolysis of H₂ for pressures lower than 1 μ bar. Below this level, and for pressures higher than 0.1 mbar, H is produced by the photodissociation of H₂O, with a minor contribution of the photodissociations of NH₃ and HCN. The abundance of OH follows the profile of H, and increases for pressures lower than 10 mbar. There is a photochemical enhancement of HCN above the 10 mbar pressure level, as discussed in M11. CH₄ is destroyed by photolyses for pressures lower than 0.01 mbar.

NH₃ is photodissociated down to levels as deep as 1 bar, but vertical transport compensates for this destruction for pressures higher than 0.1 mbar. Above that level, the amount of NH₃ decreases with altitude due to photolyses. Photochemistry has a negligible effect on CO₂, as noted by Zahnle et al. (2009a).

For HD 209458b, we can see in Fig. 6 that mixing quenches NH₃ and HCN at 1 bar and CH₄ at 400 mbar. These species are transported up to the ~ 1 mbar pressure level, but because the temperature increases with altitude at this level, they tend to come back to their thermochemical equilibrium values, so their abundances decrease again. For the other molecules, such as H₂, H and CO₂, at the thermodynamic equilibrium, there is a steep variation in composition (smoothed by vertical mixing) corresponding to the strong temperature gradient of the upper atmosphere.

Vertical quenching has an effect on a larger part of the atmosphere of HD 189733b. Both NH₃ and HCN are quenched at 5 bar, CH₄ at 1 bar, H at 40 mbar, and CO₂ at 20 mbar. Quenching contaminates the composition up to very low-pressure levels (10^{-4} mbar).

3.2. Comparison with Moses et al. (2011)

3.2.1. Equilibrium

Overall, the composition we calculate at thermodynamic equilibrium (which is our initial condition) is very close to what is obtained by M11 except for HCN for which there is a difference

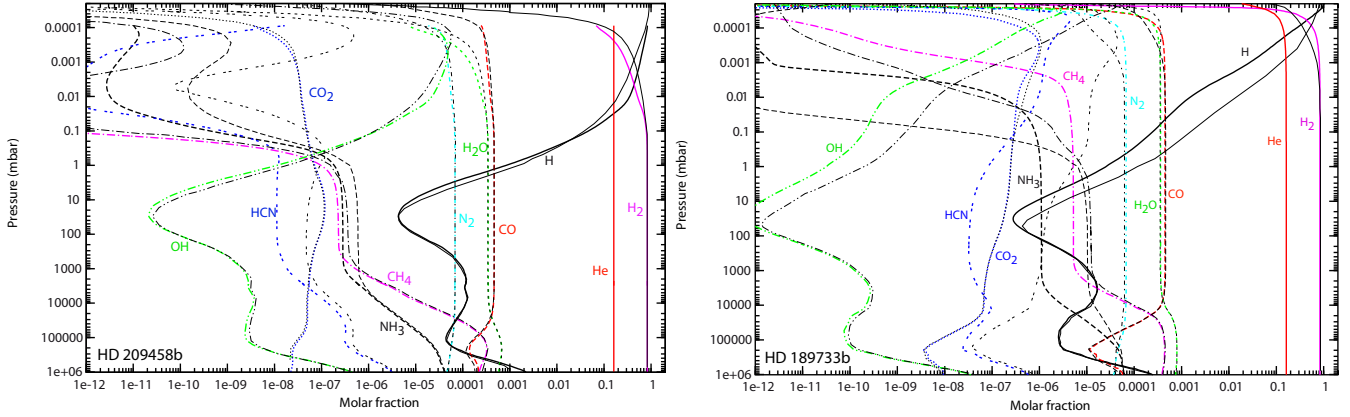


Fig. 7. Comparison between the abundance profiles found by our nominal model (color lines) and by Moses et al. (2011) (thin black lines), for the two planets (HD 209458b (left) and HD 189733b (right)).

that can reach $\sim 30\%$ at 100 bars and 1545 K. To check our calculations we also did a comparison with the code STANJAN⁵ and found negligible discrepancies for the species we compared, including HCN at this pressure and temperature. The difference with M11 probably comes from the coefficients used for the NASA polynomials (see Appendix A). Although the difference remains small for equilibrium calculations, we should keep in mind that it may significantly affect the kinetics of HCN and related species through the calculation of the rate for backward reactions and vertical quenching.

3.2.2. Steady state

In Fig. 7, we compare our results at steady state with those of M11. Differences between M11 and our nominal model are also shown species by species in Figs. 8 and 9. Discrepancies between the two models can be due to the different chemical schemes and, at levels where the results are sensitive to photochemistry, to possible differences in the UV fluxes, cross sections, and photodissociation quantum yields. An influence of the numerical implementation (such as the discretization of the atmosphere, the solver for the continuity equations, or the treatment of the UV transfer) is also possible.

In the lower atmosphere of HD 189733b and for most of the atmosphere of HD 209458b, photolyses have a negligible influence and departures should be caused by the kinetics. For these regions we find very similar results for species that remain at their equilibrium abundance (H, OH, CO, CO₂, H₂O, for instance), which only confirms, as stated before, that our thermodynamic equilibrium codes are in good agreement. For species quenched by mixing, however, significant deviations appear, in particular for NH₃, HCN, and CH₄. Their quenching occurs at different pressure levels and, thus, for different abundances that will then contaminate a large fraction of the atmosphere above. The discrepancies are much more significant in the case of HD 189733b, due to higher sensitivity to kinetics. Although the kinetic network is certainly the main reason for these departures, it is also true that quenching can be quite sensitive to the resolution of the pressure (or altitude) grid, in particular when there is a steep gradient of temperature which is the case in the convective zone ($P > 100$ bar). For this reason, we impose the thickness of individual layers to be smaller than 1/8th of the local scale height, which results in ~ 300 layers for the pressure range that we model. Although we do not

know what resolution is used in M11, it seems more likely that the deviation comes from differences in the kinetic network itself. As explained in the Introduction, we use a chemical scheme validated for the species represented and for most of the range of temperature and pressure of the modeled atmospheres. M11, on the other hand, use a chemical scheme derived from Jupiter and Saturn models (Gladstone et al. 1996; Moses 1996; Moses et al. 1995b,a, 2000a,b) completed by high-temperature kinetics from combustion-chemistry literature (Baulch et al. 1992, 1994, 2005; Atkinson et al. 1997, 2006; Smith et al. 1999; Tsang 1987, 1991; Dean & Bozzelli 2000), which has not, to our knowledge, been validated against experiments. We also note departures in the upper atmosphere, where photolyses are important. In particular, H and OH exhibit similar profiles than those of M11 in HD 189733b, but shifted by about one order of magnitude in abundance for pressures lower than 50 mbar. CH₄ is also affected. We checked that these differences are not due to using different stellar fluxes by switching between the flux we use and the one used in M11 (for HD 209458b, we both use the solar UV flux). At these altitudes, we note significant sensitivity of the mixing ratio of these species to the Rayleigh scattering, so the treatment of the scattering could explain at least part of this disagreement. Again, and although we do not know the details of the photochemical data and radiative transfer used in M11, we assume that kinetics explain the differences.

3.3. Other networks for nitrogen species

The main differences between M11 and our results are related to the quenching of NH₃ and HCN. As mentioned in M11, the chemistry of nitrogen compounds has been less studied than carbon species and chemical networks have been subjected to less validation. However, NO_x, HCN, CN, and NH₃ are important species in applied combustion (gas fuel, for instance, can contain high concentrations of ammonia), and should be reproduced well within the temperature and pressure range of the validation. Quenching is found to occur within 1 to 10 mbars, corresponding to the range of validation in terms of pressure. An originality of our network compared to other schemes used in combustion is that it is not optimized to increase the agreement between modeling and experiments. In other words, the rate coefficients of the individual processes were not altered compared to their original measurement or estimate. The application of the network is therefore not strictly restricted to the validation domain.

Other submechanisms are available to model the kinetics of nitrogen-bearing species. They were constructed based

⁵ <http://navier.engr.colostate.edu/tools/equil.html>

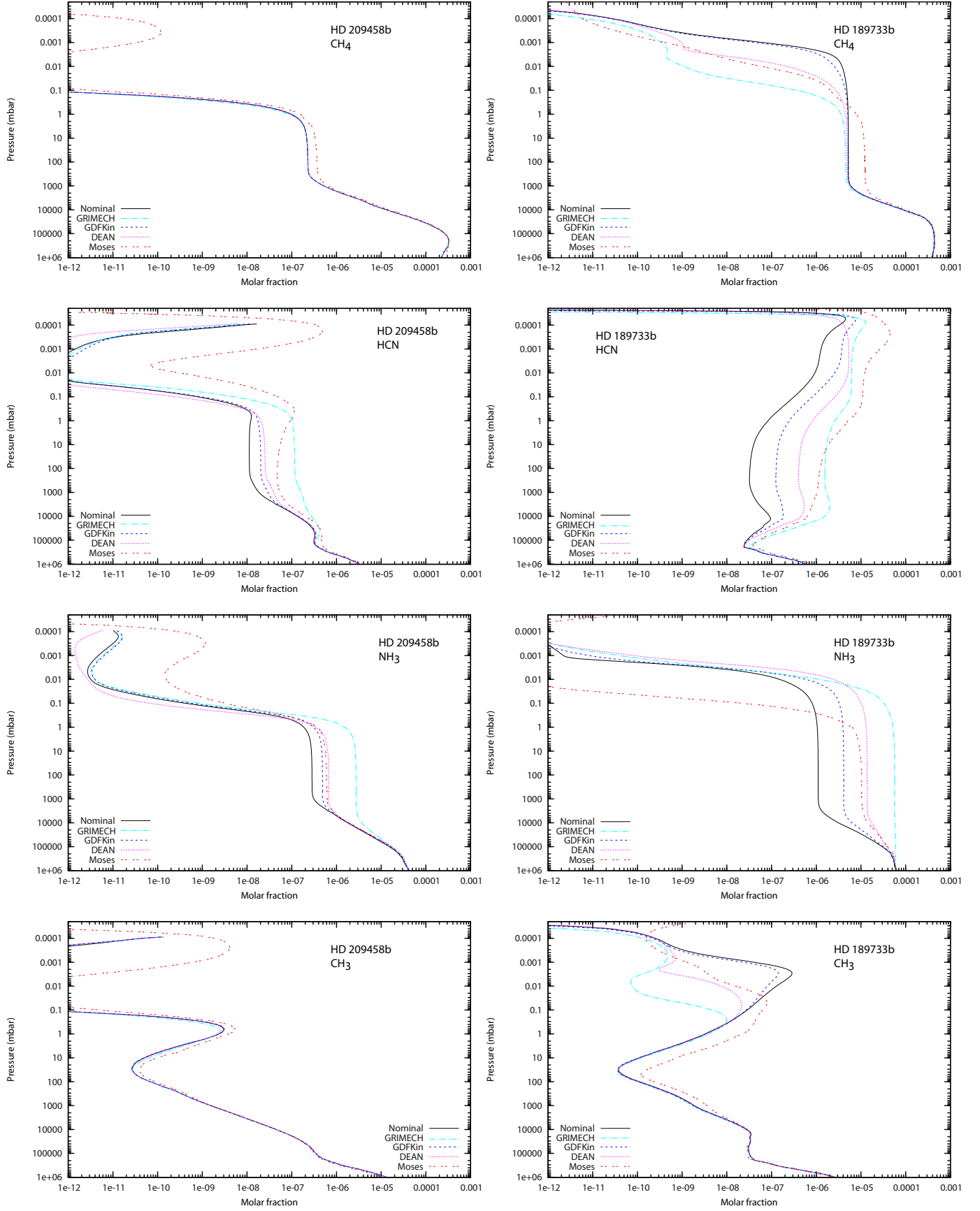


Fig. 8. Abundances of CH₄, HCN, NH₃, and CH₃ in HD 209458b (*left*) and HD 189733b (*right*) with the four different models, compared to the results of Moses et al. (2011).

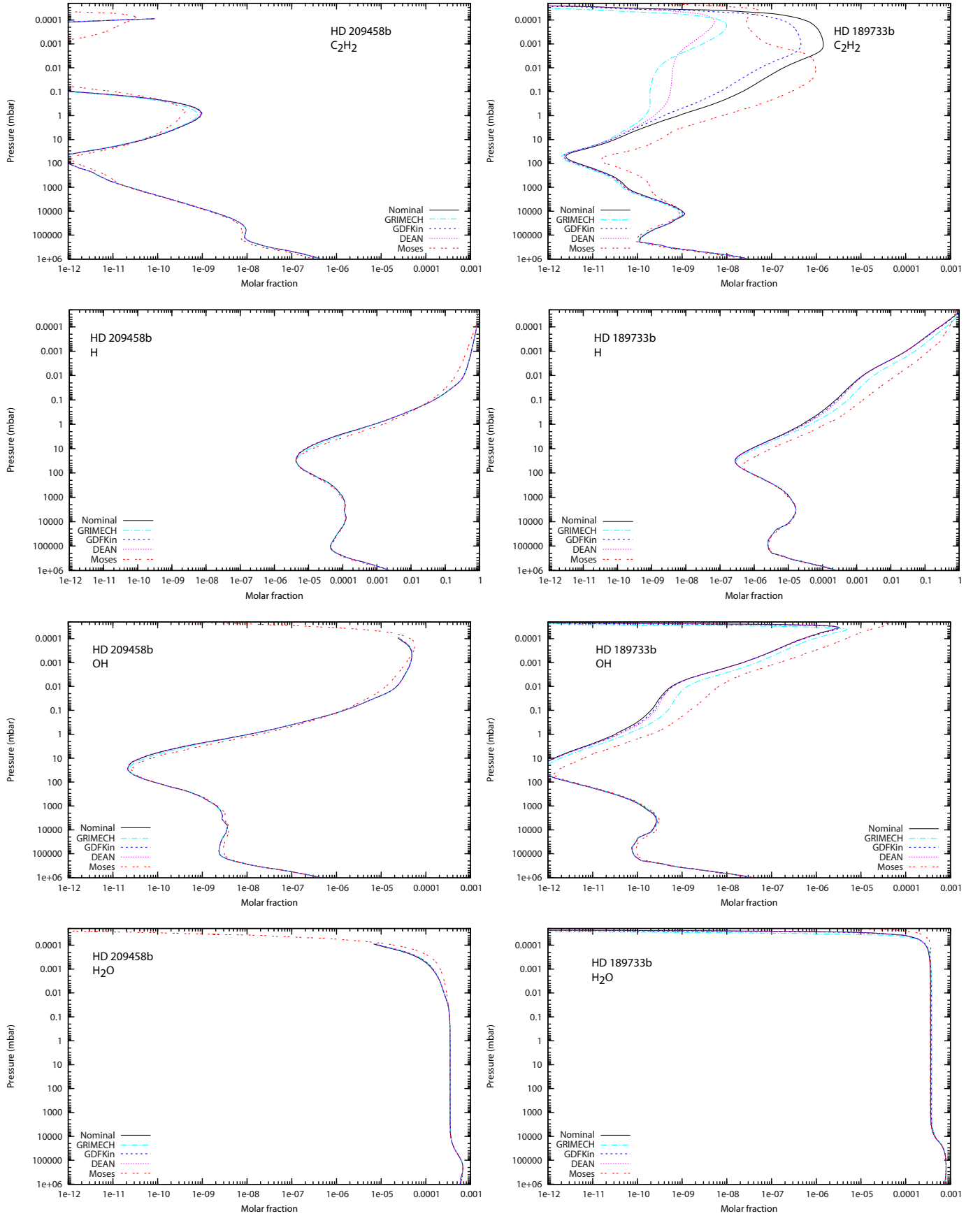


Fig. 9. Abundances of C_2H_2 , H, OH, and H_2O in HD 209458b (left) and HD 189733b (right) with the four different models, compared to the results of Moses et al. (2011).

on different approaches (optimization, specific domain of application, reduced number of reactions). To test our model against other nitrogen schemes, we replaced our nitrogen reaction base by nitrogen submechanisms taken from other C/H/O/N mechanisms:

- *GRIMECH*, mechanism based on GRI-Mech 3.0 (Smith et al. 1999) with several reactions involving NO_x compounds added with respect to the mechanisms of Glaude et al. (2005), as recommended and done by Anderlohr et al. (2009). It includes 162 reversible reactions involving 26 nitrogen compounds. The GRI-Mech 3.0 is a mechanism designed to model natural gas combustion, including NO formation and reburn chemistry. As already mentioned in Sect. 2.1.2, it has been optimized as a global mechanism; i.e., some rate coefficients have been modified (compared to the literature) in order to fit the results of a pool of experiments with conditions and compositions specific to combustion. The individual processes were not studied separately in all the pressure and temperature range. Applying this mechanism beyond its domain of optimization/validation is a risky extrapolation. Mixing ratios of oxidants, for instance, are very low in hot Jupiter atmospheres compared with the experiments used to optimize/validate GRI-Mech 3.0.

While doing the present study, we noticed that two reactions from the *GRIMECH* mechanism had wrong rates so we corrected them. These erroneous rate constants, which can be traced back to the NIST Chemical Kinetics Database (Manion et al. 2008), were identified by systematically comparing reaction rate constants with collision limit values and energy barriers with the enthalpy budget of the reaction.

The first reaction is

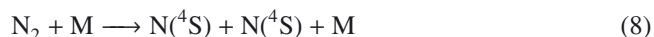


for which the rate given by NIST is $k_f(T) = 1.26 \times 10^{-9} T^{-0.20} e^{-27,254/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (with T in Kelvin), although this expression corresponds in fact to the reaction 7, the thermal dissociation of NH through collisions with atomic nitrogen (Caridade et al. 2005):



The above expression overestimates by many orders of magnitude the rate constant of the reaction, whose activation energy must be around 100 000 K, as implied by the bond energy of molecular nitrogen and by measurements of the thermal dissociation of N_2 through collisions with various bodies.

We finally adopted a more general form for the dissociation of N_2 ,



with the reaction rate constant $k_f(T) = 1.661 \times 10^4 T^{-3.30} e^{-11,310/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Thielen & Roth 1986). This rate had a strong influence on our results. Using the wrong rate has a strong effect on the atmospheric profiles of NH_3 and HCN .

The second reaction is



for which the reaction rate constant given by NIST ($k_f(T) = 7.34 \times 10^{-20} T^{2.64} e^{-2034/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) was in fact

the rate of the reverse of reaction (9), as calculated by Mebel et al. (1998). In our model, we use instead the reaction



with the reaction rate constant $k_f(T) = 1.00 \times 10^{-12} e^{-1000/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Tsang & Herron 1991).

When this paper is published, these rates should be corrected in the NIST Chemical Kinetics Database, but one should check that the wrong rates are not used in modeling.

- *GDF-Kin*, a mechanism optimized for natural gas combustion modeling (Turbie et al. 1998; De Ferrieres et al. 2008) that includes less individual processes: 180 reversible reactions involving 22 nitrogen species. Several experimental data on natural gas combustion have been acquired in partnership with *Gaz de France* to develop this mechanism. The NO_x chemistry has been included in GDF-Kin 3.0 (El Bakali et al. 2006). We used the update version GDF-Kin 5.0 (Lamoureux et al. 2010), in which five reactions involving NCN were refined in order to better reproduce the kinetics of this species. It is validated for temperatures between 400 and 2200 K and pressures between 0.04 and 10 bars.
- *DEAN*, taken from Dean & Bozzelli (2000). This book that presents a catalog of reactions is used by Moses et al. (2011), at least for some reactions. The mechanism derived from this work includes 370 reversible reactions involving 49 nitrogen species and one C/H/O species that is not included in our $\text{C}_0\text{--C}_2$ scheme: HCOH . The purpose of the work of Dean and Bozzelli was to list gas phase reactions involving nitrogen-bearing species that could be important for high-temperature combustion modeling and to provide the associated rate coefficients based on an analysis of elementary reaction data, when available, or on estimations from thermochemical kinetics principles otherwise. This mechanism was developed on the basis of analysis of individual reactions rather than by attempting to reproduce any specific set of experiments. It is clearly written in this book that “Although we show in the chapter that this mechanism provides a reasonable description of some aspects of high-temperature nitrogen chemistry, we have not attempted a comprehensive comparison”. Therefore, this kinetic network should be viewed as a database of reaction rate constants rather than a validated mechanism, in the absence of validation.

The impact of the different nitrogen submechanisms on the abundance profiles of various species is illustrated in Figs. 8 and 9. Thermodynamic equilibrium is the same for all schemes (for the species in common).

First, we restrict our analysis to pressures higher than ~ 1 mbar in order not to mix effects of kinetic rates with possible differences in the photochemical data or modeling. For HD 209458b, the main species that are significantly affected at these pressure levels by the change of nitrogen scheme are HCN and NH_3 . This is not surprising since these are the most abundant nitrogen species departing from equilibrium due to quenching, and the pressure level at which the quenching occurs depends on the kinetic network adopted. These two species (but also others) show even larger differences in the case of HD 189733b, since the lower temperatures of this atmosphere enhance the differences due to the kinetics. Departures between schemes are expected to become even larger for cooler atmospheres. None of the tested schemes shows a general improvement of the agreement with M11. Similar NH_3 quenching is found by M11 and with *DEAN* for both planets, which makes sense because M11 use Dean & Bozzelli (2000) as a source of

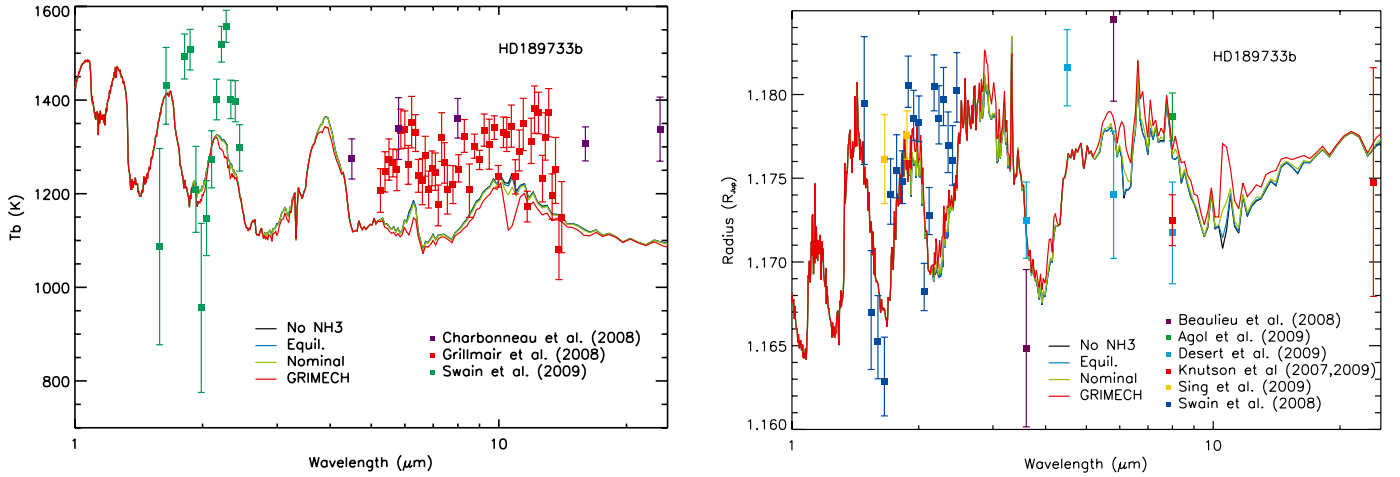


Fig. 10. Synthetic day-side (*left*) and transmission (*right*) spectra of HD 189733b with the nominal mechanism (green curve) compared to the one corresponding to the *GRIMECH* mechanism (red curve) and to the thermochemical equilibrium (blue curve). The dark curve is obtained when NH_3 is removed from the model. The day-side fluxes are given as brightness temperatures (T_b). Because of the reflection component, note that the link between T_b and the atmospheric thermal profile is altered below $2 \mu\text{m}$. The transmission spectrum is given as the apparent planetary radius. The data points obtained from various observations are also shown.

reactions and associated rates for N-bearing compounds. This similarity is also found for HCN but only at pressures higher than 1 bar. At higher altitudes, the HCN profiles from M11 become closer to the result with *GRIMECH*. For both planets and both HCN and NH_3 , profiles obtained with *GDF-Kin* are bracketed by those from the nominal model and *DEAN*, while *GRIMECH* gives significantly higher abundances than all other models in the quenching region. With *GRIMECH*, we also notice that NH_3 becomes the main nitrogen-bearing species from the bottom of the atmosphere up to 0.03 mbar because of vertical mixing, whereas thermodynamics predicts that N_2 should be the main nitrogen-bearing species.

Understanding the roots of these discrepancies would require an in-depth study of the sensitivities of these schemes to reaction cycles, as a function of temperature and pressure, which is far beyond the scope of this study and would require tools that may have to be developed specifically for such large networks. To illustrate this difficulty we tried to identify the reaction that dominates the production rate of NH_3 for HD 189733b, at 100 mbar. We found it to be the same for all mechanisms:



whose rate constant is similar in all schemes, and is calculated reversing the reaction:



which dominates the destruction of NH_3 , also in all the schemes. The following rates are found in the different schemes:

- Nominal, *Dean*, *GRIMECH*: $9.00 \times 10^{-19} T^{2.4} e^{-4990/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, derived from Ko et al. (1990).
- *GDF-Kin*: $1.056 \times 10^{-18} T^{2.39} e^{-5114/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ from Michael et al. (1986).

We could think that these slight differences are responsible for the different results. However, NH_3 does not display the same abundance when using *Dean* and *GRIMECH* mechanisms, even though they share the same rate constant. Moreover, nulling the rate constant of this reaction in the nominal scheme does not affect the quenching level of NH_3 or its abundance for pressures

higher than 10 mbar. We can therefore eliminate this hypothesis. Key reactions are in fact usually those that limit the rate of a cycle and that do not dominate the production or destruction of a given species. Finding those limiting processes in complex networks is a field of research in itself.

Identifying key pathways and their limiting reactions require dedicated algorithms (Lehmann 2004; Grenfell et al. 2006; Dobrijevic et al. 2010b; Stock et al. 2011, 2012) whose adaptation to the large networks we consider will require further work.

For hydrocarbons (see for instance CH_4 , C_2H_2 , and CH_3), all the models we tested cluster to the same profiles for pressures below 1 mbar. This shows that N-bearing species have little influence on hydrocarbon chemistry at these altitudes. (This would no longer be true at higher temperature and for higher C/O ratios since HCN would become a major reservoir of both N and C.) M11 systematically finds higher mixing ratios for hydrocarbons (but within one order of magnitude) above the quenching level of CH_4 (1–10 bar), probably due to kinetic differences in the C_0 – C_2 mechanism.

At lower pressure, Figs. 8 and 9 show large differences that are no longer due to quenching. At pressures lower than 1 mbar, the abundances of hydrocarbons depend on the nitrogen network used. It is particularly striking for C_2H_2 in HD 189733b, where *DEAN* and *GRIMECH*, on the one hand, and the nominal model, *GDF-Kin* and M11, on the other hand, seem to cluster in two different regimes, exhibiting two to three orders of magnitude differences at 0.1–0.001 mbar. Departures between network results can come from differences in the kinetic network (different reactions, different rates, different minor species included) but also in photochemistry. Indeed, some UV-absorbing species are not included in all the models, such as N_2H_4 , HNO_3 , C_2N_2 , and N_2O_4 , which have absorption domains that overlap that of C_2H_2 .

3.3.1. Corresponding emission and transmission spectra

To calculate the planetary transmission and emission+reflection spectra of HD 189733b (Fig. 10) and HD 209458b, we used a line-by-line radiative transfer model from 0.3 to $25 \mu\text{m}$ (Iro et al. 2005; Iro & Deming 2010). The opacity sources included in the model are the main molecular constituents: H_2O , CO, CH_4 , NH_3 , Na, K, and TiO; collision-induced absorption by H_2

and He; Rayleigh diffusion; and H^- bound-free and H_2^- free-free. For absorbing species not included in our kinetic model (Na, K, and TiO), chemical equilibrium is assumed. The current model does not account for clouds. For the reflected component, we used synthetic stellar spectra generated from ATLAS⁶. The main difference from the static model described in Iro et al. (2005) is the addition of NH_3 for which we used the HITRAN 2008 database (Rothman et al. 2009). Planetary parameters are taken from Table 1.

We applied this model for the compositions obtained with the two nitrogen mechanisms, which give the most opposite results (Nominal and *GRIMECH*), as well as for chemical equilibrium. The *GRIMECH* scheme gives the highest abundance for ammonia: ten times more NH_3 than the nominal model for HD 209458b and one hundred times more than the nominal model for HD 189733b. As a consequence, features of this molecule become noticeable on both the emission and transmission spectra at 1.9, 2.3, 3.0, 4.0, 6.1, and 10.5 μm . The most prominent feature is found for HD 189733b at 10.5 μm . NH_3 features are also visible on the spectra of HD 209458b, but so slightly that it would not be observable.

At the moment, our radiative transfer model does not include the contribution of HCN to the opacities. Based on the HCN abundances and associated spectra found by M11, we can expect the spectra to be also sensitive to the HCN abundance. Indeed, at the altitudes probed by the observations, there is nearly two orders of magnitude less HCN with our nominal model than with *GRIMECH*, and *GRIMECH* gives HCN abundances similar to that of M11. Therefore, the signature of HCN found by M11 at 14 μm should also become noticeable with the *GRIMECH* version of our scheme.

Some observational data are superimposed on the spectra (Charbonneau et al. 2008; Grillmair et al. 2008; Swain et al. 2009b, for emission spectrum) and (Knutson et al. 2007, 2009; Swain et al. 2008b; Beaulieu et al. 2008; Sing et al. 2009; Désert et al. 2009; Agol et al. 2010, for transmission spectrum), but we do not discuss the agreement between observations and synthetic spectra, as we did not attempt to fit the observable using different thermal profiles.

4. Discussion

To study HD 209458b and HD 189733b, we used the pressure-temperature and eddy diffusion profiles from M11. These profiles were derived from general circulation models of Showman et al. (2009). This choice is motivated by the comparison with M11 and also because the actual physical structure of these atmospheres is not yet well constrained by observations; however, Huitson et al. (2012) have recently published thermal profiles for both planets, as inferred from transit spectroscopy. It seems that HD 189733b could be warmer than HD 209458b between 10^{-5} and 10^{-3} bar. Considering the large uncertainties affecting their physical conditions, our models should not be considered as predictions of the composition of hot Jupiters but more as a step in developing chemical models of these objects and model intercomparison.

In addition, circulation is not included in either our model or, to our knowledge, in other current photochemical models of hot Jupiters, although it has a significant influence on the chemical composition of the atmospheres owing, for instance, to the strong longitude dependency of the temperature. We will

study the influence of the horizontal transport on the composition of the atmosphere of HD 209458b in a forthcoming paper (Agúndez et al. 2012).

Because modeled abundances depend significantly on the reaction network (in particular for NH_3 , HCN, and some hydrocarbons), we recommend using a network that has been validated (but not optimized) against experiments for conditions as close as possible to those of application. We do not claim that the network we release is a definitive one, but it will necessarily evolve as new experimental results and kinetic/thermodynamic data become available. Detailed nitrogen chemistry, for instance, has been implemented in combustion networks only recently and will be subject to further evolution. Missing elements should also be added to the network, sulfur being the most obvious one. Since the scheme has not been optimized, adding new species and reactions to the network we release is possible. Moreover, although the range of P , T , and the elements considered in combustion model do fit well with the study of hot Jupiter atmospheres, the ratio between hydrogen and the other elements does not. For this reason, among others, it is important to avoid using optimized networks that would prevent modeling of such hydrogen-rich mixtures. Also, our current network, which cannot be used to study the abundance of species with more than two carbon atoms, is probably insufficient to study atmospheres with C/O ratios close to or above unity. For this reason we are currently working on an extended network that can model species up to six carbon atoms.

Hot Jupiter atmospheres represent an extreme case of planetary atmospheres in terms of both high temperatures and low metallicity. With the progress of observations, cooler and heavier atmospheres are or will be soon (with JWST, EChO, Finesse, E-ELT) accessible to characterization. Cooler atmospheres will depart more from equilibrium and will thus be more sensitive to the details of the kinetics. Molecules that remain minor constituents of hot Jupiter atmospheres will become more abundant in cooler atmospheres and have an increased influence on their spectral appearance and thermal structure, making the use of validated schemes even more relevant. More metallic atmospheres should be found as we explore the exoplanet realm towards smaller objects with higher core/envelope masses, and eventually terrestrial objects. While some uncertainties still exist when applying our network to hydrogen-rich atmospheres, atmospheres with a decreasing hydrogen-to-heavy elements ratio become closer to the conditions of validation (by their equivalence ratios, to use combustion terms). Even hot Jupiters can be significantly enriched (by factor of 10 or more) in heavy elements compared to their parent stars, which could, for instance, explain the high observed abundances of CO_2 (Zahnle et al. 2009a).

5. Conclusion

We have constructed a chemical scheme to study the atmospheric composition of hot Jupiters. Compared to existing models we chose to use one that

- is derived from mechanisms that are intensively used for industrial applications (in particular car engine simulations);
- has been subjected to in-depth validation protocols in a broad range of temperatures, pressures and compositions;
- is based on individual rate coefficients that have not been altered to optimize the agreement between the collective behavior of the network and experiments (contrary to most mechanisms in combustion). This allows users to apply the

⁶ <http://kurucz.harvard.edu/stars.html>

network slightly beyond its validation domain and to add species and reactions;

- uses experimental measurements for some of the endothermic reactions when robust data are available but still reproduces thermodynamic equilibrium with excellent accuracy.

We developed a 1D photochemical model based on this kinetic scheme, which includes vertical transport (mixing and molecular diffusion) and photodissociations. We applied this model to the hot Jupiters HD 209458b and HD 189733b and compared our results with those of Moses et al. (2011). Qualitatively, we find similar conclusions: photodissociations do not have a significant impact on the atmospheric composition of HD 209458b, with the high temperatures we assume. It remains at the thermodynamic equilibrium for pressures higher than 1 bar. For lower pressures, vertical transport affects the abundances of HCN, NH₃, CH₄, and some of the minor associated species. For HD 189733b, we assume significantly lower temperatures and find the atmospheric composition to be more sensitive to photolyses and vertical transport, with all species affected, except the main reservoirs, H₂, H₂O, CO, and N₂. Quantitatively, however, we find significant differences (up to several orders of magnitude in the case of HD 189733b) in the abundances that are likely to be due to the different chemical schemes used. These differences are smaller for HD 209458b because kinetics have less influence. The quenching of HCN and NH₃, as well as CH₄ to a less extent, is particularly affected, as well as most species sensitive to photochemistry in the upper atmosphere. Despite being large in terms of abundances, these differences do not produce strong effects on the spectra, with the exception of NH₃ at 10.5 μ m. Comparing different schemes with observations will thus have to await more accurate spectroscopic observations (JWST, E-ELT, EChO). Until then, experimental validation appears mandatory.

To illustrate the sensitivity to the kinetic scheme, we implemented different available nitrogen schemes that are either optimized (*GRIMECH*, *GDFKin*) or not validated (Dean). We studied the extent of the possible results, and found large differences whenever disequilibrium chemistry is at work. Changing the nitrogen scheme strongly affects the quenched species (HCN, NH₃) and most species (including hydrocarbons) in the upper atmosphere of HD 189733b. For HD 209458b, deviations are again less noticeable since the atmosphere departs less from equilibrium. We therefore emphasize the need to use validated and nonoptimized chemical schemes. This is already true for hot Jupiters but is even more crucial in the case of cooler atmospheres (GJ1614b, GJ3470b, for instance), which depart more from thermodynamic equilibrium and are more sensitive to kinetics.

Our nominal scheme can be downloaded from the KIDA database⁷ (Wakelam et al. 2012). The scheme is designed to reproduce the kinetic evolution of species with fewer than two carbon atoms. To study atmospheres with C/O ratios higher than solar (close to or above 1), we are currently developing a C₀–C₆ scheme that will be able to describe the kinetics of species up to six carbon atoms. One of the next improvements to our model should be the addition of sulfur. Because the kinetics of nitrogen species is an active field of research, we expect regular updates of the network (which would be notified and available on KIDA).

Any conclusions from this study of the chemical composition of hot Jupiters, which derive from models using an average 1D vertical profile, will probably have to be revisited with the effects of atmospheric circulation.

Acknowledgements. We thank Ignasi Ribas for providing the UV flux of ϵ Eridani, proxy of HD 189733 and Anthony M. Dean for providing the list of rate coefficients from his book in an electronic form. F.S., O.V., E.H., and M.A. acknowledge support from the European Research Council (ERC Grant 209622: E₃ARTHS).

References

- Agol, E., Cowan, N., Knutson, H., et al. 2010, *ApJ*, 721, 1861
 Agúndez, M., Venot, O., Iro, N., et al. 2012, *A&A*, submitted
 Akimoto, H., Obi, K., & Tanaka, I. 1965, *J. Chem. Phys.*, 42, 3864
 Anderlohr, J., Bounaceur, R., Pires Da Cruz, A., & Battin-Leclerc, F. 2009, *Combustion and Flame*, 156, 505
 Anderlohr, J., Pires da Cruz, A., Bounaceur, R., & Battin-Leclerc, F. 2010, *Combustion Sci. Technol.*, 182, 39
 Atakan, B., & Hartlieb, A. 2000, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 71, 697
 Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., et al. 1997, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 1329
 Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., et al. 2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625
 Au, J., Cooper, G., Burton, G., Olney, T., & Brion, C. 1993, *Chem. Phys.*, 173, 209
 Balucani, N., Alagia, M., Cartechini, L., et al. 2000a, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 4443
 Balucani, N., Cartechini, L., Alagia, M., Casavecchia, P., & Volpi, G. 2000b, *J. Phys. Chem. A*, 104, 5655
 Barbé, P., Battin-Leclerc, F., & Côme, G. 1995, *J. Chim. Phys.*, 92, 1666
 Barman, T. 2007, *ApJ*, 661, L191
 Batalha, N. M., Rowe, J. F., Bryson, S. T., et al. 2012, *ApJS*, submitted [arXiv:1202.5852]
 Battin-Leclerc, F., Bounaceur, R., Belmekki, N., & Glaude, P. 2006, *Int. J. Chem. Kin.*, 38, 284
 Battin-Leclerc, F., Blurock, E., Bounaceur, R., et al. 2011, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 4762
 Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., et al. 1992, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21, 411
 Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., et al. 1994, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23, 847
 Baulch, D., Bowman, C., Cobos, C., et al. 2005, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34, 757
 Beaulieu, J., Carey, S., Ribas, I., & Tinetti, G. 2008, *ApJ*, 677, 1343
 Beaulieu, J., Kipping, D., Batista, V., et al. 2010, *MNRAS*, 409, 963
 Benson, S. W. 1976, *Thermochemical Kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*, second edition (New York: John Wiley)
 Benson, S. W., & Cohen, N. 1997, In *Peroxy Radicals* (New York: John Wiley)
 Bounaceur, R., Glaude, P., Fournet, R., et al. 2007, *Int. J. Vehicle Design*, 44, 124
 Bounaceur, R., Herbinet, O., Fournet, R., et al. 2010, *SAE Tech. Paper*, 01
 Brown, M. J., & Smith, D. B. 1994, 25th Symposium (International) on Combustion, 25, 1011
 Burrows, A., & Sharp, C. 1999, *ApJ*, 512, 843
 Burrows, A., Hubeny, I., Budaj, J., Knutson, H., & Charbonneau, D. 2007, *ApJ*, 668, L171
 Burrows, A., Budaj, J., & Hubeny, I. 2008, *ApJ*, 678, 1436
 Burton, G., Chan, W., Cooper, G., & Brion, C. 1993, *Chem. Phys.*, 177, 217
 Caridade, P., Rodrigues, S., Sousa, F., & Varandas, A. 2005, *J. Phys. Chem. A*, 109, 2356
 Cavalié, T., Billebaud, F., Biver, N., et al. 2008, *Planet. Space Sci.*, 56, 1573
 Cavalié, T., Billebaud, F., Dobrijevic, M., et al. 2009, *Icarus*, 203, 531
 Chan, W., Cooper, G., & Brion, C. 1992, *Chem. Phys.*, 168, 375
 Chan, W., Cooper, G., & Brion, C. 1993a, *Chem. Phys.*, 170, 111
 Chan, W., Cooper, G., & Brion, C. 1993b, *Chem. Phys.*, 178, 387
 Chan, W., Cooper, G., Sodhi, R., & Brion, C. 1993c, *Chem. Phys.*, 170, 81
 Chang, A. H. H., Mebel, A. M., Yang, X.-M., Lin, S. H., & Lee, Y. T. 1998, *J. Chem. Phys.*, 109, 2748
 Charbonneau, D., Brown, T., Latham, D., & Mayor, M. 2000, *ApJ*, 529, L45
 Charbonneau, D., Brown, T., Noyes, R., & Gilliland, R. 2002, *ApJ*, 568, 377
 Charbonneau, D., Knutson, H., Barman, T., et al. 2008, *ApJ*, 686, 1341
 Chen, F., & Wu, C. 2004, *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, 85, 195
 Chen, F., Judge, D., Wu, C., & Caldwell, J. 1999, *Planet. Space Sci.*, 47, 261
 Cheng, B., Lu, H., Chen, H., et al. 2006, *ApJ*, 647, 1535
 Cody, R., Sabetydzvonik, M., & Jackson, W. 1977, *J. Chem. Phys.*, 66, 2145
 Cooper, C., & Showman, A. 2006, *ApJ*, 649, 1048
 Cooper, G., Burton, G., & Brion, C. 1995a, *J. Electron Spectros. Rel. Phen.*, 73, 139
 Cooper, G., Olney, T., & Brion, C. 1995b, *Chem. Phys.*, 194, 175
 Cooper, G., Anderson, J., & Brion, C. 1996, *Chem. Phys.*, 209, 61

⁷ <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/>

- Coppens, F., De Ruyck, J., & Konnov, A. 2007, *Combustion and Flame*, 149, 409
- Dagaut, P., Glarborg, P., & Alzueta, M. 2008, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 1
- De Ferrieres, S., El Bakali, A., Lefort, B., Montero, M., & Pauwels, J. 2008, *Combustion and Flame*, 154, 601
- Dean, A., & Bozzelli, J. 2000, Springer-Verlag Inc, 125
- Désert, J., Lecavelier des Etangs, A., Hébrard, G., et al. 2009, *ApJ*, 699, 478
- Dirrenberger, P., Le Gall, H., Bounaceur, R., et al. 2011, *Energy & Fuels*, 15, 3875
- Dobrijevic, M., Ollivier, J., Billebaud, F., Brillet, J., & Parisot, J. 2003, *A&A*, 398, 335
- Dobrijevic, M., Cavalié, T., Hébrard, E., et al. 2010a, *Planet. Space Sci.*, 1555
- Dobrijevic, M., Hébrard, E., Plessis, S., et al. 2010b, *Adv. Space Res.*, 45, 77
- Domalski, E. S., & Hearing, E. D. 1996, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25, 1
- El Bakali, A., Pillier, L., Desgroux, P., et al. 2006, *Fuel*, 85, 896
- Eng, R., Lambert, H., Fei, R., Carrington, T., & Filseth, S. 1996, *Chem. Phys. Lett.*, 261, 651
- Eriksson, G., & Rosen, E. 1971, *Acta Polytechnica Scandinavica – Chemical Including Metallurgy Series*, 2
- Fahr, A., Hassanzadeh, P., & Atkinson, D. 1998, *Chem. Phys.*, 236, 43
- Fillion, J., Ruiz, J., Yang, X., et al. 2004, *J. Chem. Phys.*, 120, 6531
- Fortney, J., Cooper, C., Showman, A., Marley, M., & Freedman, R. 2006, *ApJ*, 652, 746
- Fortney, J., Lodders, K., Marley, M., & Freedman, R. 2008a, *ApJ*, 678, 1419
- Fortney, J., Marley, M., Saumon, D., & Lodders, K. 2008b, *ApJ*, 683, 1104
- Fournet, R., Baugé, J., & Battin-Leclerc, F. 1999, *Int. J. Chem. Kin.*, 31, 361
- Gans, B., Boye-Peronne, S., Broquier, M., et al. 2011, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 8140
- Gardner, J. P., Mather, J. C., Clampin, M., et al. 2006, *Space Sci. Rev.*, 123, 485
- Gibbs, J. 1873, A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces (Connecticut Academy of Arts and Sciences)
- Gladstone, G., Allen, M., & Yung, Y. 1996, *Icarus*, 119, 1
- Glaude, P., Marinov, N., Koshiishi, Y., Matsunaga, N., & Hori, M. 2005, *Energy & Fuels*, 19, 1839
- Golden, D. 2008, *Int. J. Chem. Kin.*, 40, 310
- Grenfell, J., Lehmann, R., Mieth, P., Langematz, U., & Steil, B. 2006, *J. Geophys. Res.*, 111, D17311
- Grillmair, C., Burrows, A., Charbonneau, D., et al. 2008, *Nature*, 456, 767
- Hampson Jr, R., & McNesby, J. 1965, *J. Chem. Phys.*, 42, 2200
- Hauschildt, P., Allard, F., & Baron, E. 1999, *ApJ*, 512, 377
- Hébrard, E., Dobrijevic, M., Bénilan, Y., & Raulin, F. 2006, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 7, 211
- Hébrard, E., Dobrijevic, M., Bénilan, Y., & Raulin, F. 2007, *Planet. Space Sci.*, 55, 1470
- Herron, J. 1999, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 28, 1453
- Hochanadel, C., Sworski, T., & Ogren, P. 1980, *J. Phys. Chem.*, 84, 231
- Holland, D., Shaw, D., Hayes, M., et al. 1997, *Chem. Phys.*, 219, 91
- Howard, A., Marcy, G., Johnson, J., et al. 2010, *Science*, 330, 653
- Howard, A., Marcy, G. W., Bryson, S. T., et al. 2012, *ApJS*, 201, 15
- Huebner, W., Keady, J., & Lyon, S. 1992, *Solar photo rates for planetary atmospheres and atmospheric pollutants* (Kluwer Academic Pub)
- Huestis, D. L., & Berkowitz, J. 2010, *Adv. Geosci.*, 25, 229
- Huffman, R. 1969, *Canadian J. Chem.*, 47, 1823
- Huitson, C. M., Sing, D. K., Vidal-Madjar, A., et al. 2012, *MNRAS*, 422, 2477
- Iida, Y., Carnovale, F., Daviel, S., & Brion, C. 1986, *Chem. Phys.*, 105, 211
- Iro, N., & Deming, L. D. 2010, *ApJ*, 712, 218
- Iro, N., Bézard, B., & Guillot, T. 2005, *A&A*, 436, 719
- Isaksen, I. S. A., Midtbo, K. H., Sunde, J., & Crutzen, P. J. 1977, *Geophys. Norvegica*, 31, 11
- Ityakov, D., Linnartz, H., & Ubachs, W. 2008, *Chem. Phys. Lett.*, 462, 31
- Jackson, W., & Halpern, J. 1979, *J. Chem. Phys.*, 70, 2373
- Kameta, K., Machida, S., Kitajima, M., et al. 1996, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 79, 391, *Proceedings of the 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*
- Kameta, K., Kouchi, N., Ukai, M., & Hatano, Y. 2002, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.*, 123, 225
- Khamaganov, V., Karunanandan, R., Rodriguez, A., & Crowley, J. 2007, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 4098
- Knutson, H. A., Charbonneau, D., Allen, L. E., et al. 2007, *Nature*, 447, 183
- Knutson, H., Charbonneau, D., Cowan, N., et al. 2009, *ApJ*, 690, 822
- Ko, T., Marshall, P., & Fontijn, A. 1990, *J. Phys. Chem.*, 94, 1401
- Konnov, A. A. 2000, in 28th Symposium (Int.) on Combustion. Abstr. Symp. Pap, 317
- Konnov, A. A. 2009, *Combustion and Flame*, 156, 2093
- Konnov, A. A., & De Ruyck, J. 1999a, *Combustion Sci. Techn.*, 149, 53
- Konnov, A. A., & De Ruyck, J. 1999b, in *Mediterranean Combustion Symposium*, 679
- Konnov, A. A., & De Ruyck, J. 2000a, in 16th International Symposium on Gas Kinetics, Cambridge, Abstr. Symp. Pap. PC10
- Konnov, A. A., & De Ruyck, J. 2000b, *Combustion Sci. Techn.*, 152, 23
- Konnov, A. A., & De Ruyck, J. 2001a, *Combustion and Flame*, 125, 1249
- Konnov, A. A., & De Ruyck, J. 2001b, *Combustion and Flame*, 124, 106
- Lamoureux, N., Desgroux, P., El Bakali, A., & Pauwels, J. 2010, *Combustion and Flame*, 157, 1929
- Langland-Shula, L., Vogt, S., Charbonneau, D., Butler, P., & Marcy, G. 2009, *ApJ*, 696, 1355
- Lee, L. 1980, *J. Chem. Phys.*, 72, 6414
- Lee, A., Yung, Y., Cheng, B., et al. 2001, *ApJ*, 551, L93
- Lehmann, R. 2004, *J. Atmos. Chem.*, 47, 45
- Liang, M., Parkinson, C., Lee, A., Yung, Y., & Seager, S. 2003, *ApJ*, 596, L247
- Liang, M., Seager, S., Parkinson, C., Lee, A., & Yung, Y. 2004, *ApJ*, 605, L61
- Lias, S. G., Collin, G. J., Rebbert, R. E., & Ausloos, P. 1970, *J. Chem. Phys.*, 52, 1841
- Lindemann, F., Arrhenius, S., Langmuir, I., et al. 1922, *Tran. Faraday Soc.*, 17, 598
- Line, M., Liang, M., & Yung, Y. 2010, *ApJ*, 717, 496
- Line, M., Vasisht, G., Chen, P., Angerhausen, D., & Yung, Y. 2011, *ApJ*, 738, 32
- Lodders, K., & Fegley, B. 2002, *Icarus*, 155, 393
- Lodders, K., & Palme, H. 2009, *Meteor. Planet. Sci. Suppl.*, 72, 5154
- Loison, J.-C., Kable, S. H., Houston, P. L., & Burak, I. 1991, *J. Chem. Phys.*, 94, 1796
- Luo, Y. 2003, *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds* (CRC)
- Madhusudhan, N., & Seager, S. 2009, *ApJ*, 707, 24
- Madhusudhan, N., & Seager, S. 2010, *ApJ*, 725, 261
- Madhusudhan, N., Harrington, J., Stevenson, K., et al. 2011a, *Nature*, 469, 64
- Madhusudhan, N., Mousis, O., Johnson, T., & Lunine, J. 2011b, *ApJ*, 743, 191
- Manion, J. A., Huie, R. E., Levin, R. D., et al. 2008, *NIST Chemical Kinetics Database*, NIST Standard Reference Database 17
- McBride, B., Gordon, S., & Reno, M. 1993, *NASA Technical Memorandum*, 4513
- McNesby, J., Tanaka, I., & Okabe, H. 1962, *J. Chem. Phys.*, 36, 605
- Mebel, A. M., Lin, M. C., & Morokuma, K. 1998, *Int. J. Chem. Kin.*, 30
- Meller, R., & Moortgat, G. 2000, *J. Geophys. Res.*, 105, 7089
- Merienne, M., Jenouvrier, A., Coquart, B., & Lux, J. 1997, *J. Atmos. Chem.*, 27, 219
- Michael, J., Sutherland, J., & Klemm, R. 1986, *J. Phys. Chem.*, 90, 497
- Moses, J. I. 1996, in *The Collision of Comet Shoemaker-Levy 9 and Jupiter*, eds. H. A. Weaver, K. S. Noll, P. D. Feldman (Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press)
- Moses, J., Allen, M., & Gladstone, G. 1995a, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1601
- Moses, J., Allen, M., & Gladstone, G. 1995b, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1597
- Moses, J., Bézard, B., Lellouch, E., et al. 2000a, *Icarus*, 143, 244
- Moses, J., Lellouch, E., Bézard, B., et al. 2000b, *Icarus*, 145, 166
- Moses, J., Visscher, C., Fortney, J., et al. 2011, *ApJ*, 737, 15
- Mota, R., Parafita, R., Giuliani, A., et al. 2005, *Chem. Phys. Lett.*, 416, 152
- Mount, G., & Moos, H. 1978, *ApJ*, 224, L35
- Muller, C., Michel, V., Scacchi, G., & Côme, G. 1995, *J. Chim. Phys.*, 92, 1154
- Okabe, H. 1978, *Photochemistry of small molecules* (Wiley New York)
- Okabe, H. 1981, *J. Chem. Phys.*, 75, 2772
- Okabe, H. 1983, *J. Chem. Phys.*, 78, 1312
- Olney, T., Cann, N., Cooper, G., & Brion, C. 1997, *Chem. Phys.*, 223, 59
- Orkin, V., Huie, R., & Kurylo, M. 1997, *J. Phys. Chem. A*, 101, 9118
- Parkes, D., Paul, D., Quinn, C., & Robson, R. 1973, *Chem. Phys. Lett.*, 23, 425
- Reynolds, W. C. 1986, *Technical Report* (Stanford: Stanford University)
- Richardson, L., Deming, D., Horning, K., Seager, S., & Harrington, J. 2007, *Nature*, 445, 892
- Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barbe, A., et al. 2009, *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, 110, 533
- Rowe, J., Matthews, J., Seager, S., et al. 2008, *ApJ*, 689, 1345
- Samson, J., & Cairns, R. 1964, *J. Geophys. Res.*, 69, 4583
- Samson, J., & Haddad, G. 1994, *JOSA B*, 11, 277
- Sander, S. P., Friedl, R. R., Barker, J. R., et al. 2011, *NASA/JPL Publication*
- Sanz-Forcada, J., Micela, G., Ribas, I., et al. 2011, *A&A*, 532, A6
- Sato, K., Misawa, K., Kobayashi, Y., et al. 1999, *J. Phys. Chem. A*, 103, 8650
- Schultz, E., & Shepherd, J. 1999, *California Institute of Technology, Graduate Aeronautical Laboratories, Technical Report FM99-5*

- Seager, S., & Sasselov, D. 2000, *ApJ*, 537, 916
- Selsis, F., Despois, D., & Parisot, J. 2002, *A&A*, 388, 985
- Sharp, C., & Burrows, A. 2007, *ApJS*, 168, 140
- Showman, A., Fortney, J., Lian, Y., et al. 2009, *ApJ*, 699, 564
- Sing, D., Vidal-Madjar, A., Désert, J., Etangs, A., & Ballester, G. 2008, *ApJ*, 686, 658
- Sing, D., Désert, J., des Etangs, A., et al. 2009, *A&A*, 505, 891
- Smith, G., Golden, D., Frenklach, M., et al. 1999,
URL: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech
- Smith, W., & Missen, R. 1982, *Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms* (New York: Wiley)
- Southworth, J. 2008, *MNRAS*, 386, 1644
- Southworth, J. 2010, *MNRAS*, 408, 1689
- Stark, G., Smith, P. L., Huber, K. P., et al. 1992, *J. Chem. Phys.*, 97, 4809
- Stark, G., Yoshino, K., Smith, P. L., & Ito, K. 2007, *J. Quant. Spectros. Rad. Trans.*, 103, 67
- Stewart, P., Larson, C., & Golden, D. 1989, *Combustion and Flame*, 75, 25
- Stock, J., Grenfell, J., Lehmann, R., Patzer, A., & Rauer, H. 2011, *Planet. Space Sci.*, 68, 18
- Stock, J., Boxe, C., Lehmann, R., et al. 2012, *Icarus*, 219, 13
- Stockwell, W. & Calvert, J. 1978, *J. Photochem.*, 8, 193
- Swain, M. R. 2010, in *BAAS*, 42, AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts, 42, 1064
- Swain, M., Bouwman, J., Akeson, R., Lawler, S., & Beichman, C. 2008a, *ApJ*, 674, 482
- Swain, M., Vasisht, G., & Tinetti, G. 2008b, *Nature*, 452, 329
- Swain, M., Tinetti, G., Vasisht, G., et al. 2009a, *ApJ*, 704, 1616
- Swain, M., Vasisht, G., Tinetti, G., et al. 2009b, *ApJ*, 690, L114
- Thielen, K., & Roth, P. 1986, *AIAA journal*, 24, 1102
- Tinetti, G., Vidal-Madjar, A., Liang, M., et al. 2007, *Nature*, 448, 169
- Tinetti, G., Beaulieu, J. P., Henning, T., et al. 2012, *Exper. Astron.*, in press [arXiv:1112.2728]
- Troe, J. 1983, *Berichte der Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, 87, 161
- Troe, J. 2011, *Combustion and Flame*, 158, 594
- Tsang, W. 1987, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, 471
- Tsang, W. 1991, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20, 221
- Tsang, W., & Hampson, R. 1986, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15, 1087
- Tsang, W., & Herron, J. 1991, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20, 609
- Turbiez, A., Pauwels, J., Desgroux, P., et al. 1998, in *27th Symposium (international) on Combustion*
- Umemoto, H., Nakae, T., Hashimoto, H., & Kongo, K. 1998, *J. Chem. Phys.*, 109, 5844
- Vaghjiani, G. L. 1993, *J. Chem. Phys.*, 98, 2123
- Vaghjiani, G. 1995, *Int. J. Chem. Kin.*, 27, 777
- Van Dishoeck, E., & Dalgarno, A. 1984, *Icarus*, 59, 305
- Vandaele, A., Hermans, C., Simon, P., et al. 1998, *J. Quant. Spectros. Rad. Trans.*, 59, 171
- Visscher, C., Lodders, K., & Fegley, Jr., B. 2006, *ApJ*, 648, 1181
- Visscher, C., Lodders, K., & Fegley, Jr., B. 2010, *ApJ*, 716, 1060
- Wakelam, V., Herbst, E., Loison, J.-C., et al. 2012, *ApJS*, 199, 21
- Wang, H., Warner, S., Oehlschlaeger, M., et al. 2010, *Combustion and Flame*, 157, 1976
- White, W., Johnson, S., & Dantzig, G. 1958, *J. Chem. Phys.*, 28, 751
- Wu, C., Chen, F., & Judge, D. 2001, *J. Geophys. Res.*, 106, 7629
- Wu, C., Chen, F., & Judge, D. 2004, *J. Geophys. Res.*, 109, E07S15
- Zahnle, K., Marley, M., Freedman, R., Lodders, K., & Fortney, J. 2009a, *ApJ*, 701, L20
- Zahnle, K., Marley, M. S., & Fortney, J. J. 2009b, *ApJL*, submitted [arXiv:0911.0728]

Appendix A: Thermochemical data

Thermochemical properties, such as enthalpies of formation, entropies, and heat capacities are very important to ensure the consistency between the rate parameters of the forward and reverse elementary reactions. They are also useful for estimating the heat release rate. Thermochemical data for all molecules or radicals have been estimated and stored as 14 NASA polynomial coefficients, according to the [McBride et al. \(1993\)](#) formalism. The NASA polynomials take the following form:

$$\frac{c_p^0(T)}{RT} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{h^0(T)}{RT} = a_1 + a_2\frac{T}{2} + a_3\frac{T^2}{3} + a_4\frac{T^3}{4} + a_5\frac{T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{s^0(T)}{R} = a_1 \ln T + a_2T + a_3\frac{T^2}{2} + a_4\frac{T^3}{3} + a_5\frac{T^4}{4} + a_7, \quad (\text{A.3})$$

where a_i , $i \in [1, 7]$, are the numerical NASA coefficients for the fourth-order polynomial. Each species is characterized by fourteen numbers. The first seven numbers are for the high-temperature range, generally from 1000 to 5000 K, and the following seven numbers are the coefficients for the low-temperature range, generally from 300 to 1000 K. When these parameters are not available in the literature ([McBride et al. 1993](#)) or in databases⁸, which is the most frequent case for species present in automotive fuels, they have to be estimated. In this case, these data were automatically calculated using the software THERGAS ([Muller et al. 1995](#)), which was developed in the LRGP laboratory and is based on the group and bond additivity methods proposed by [Benson \(1976\)](#) and updated based on the data of [Domalski & Hearing \(1996\)](#). The enthalpies of formation of alkyl radicals have been also updated according to the values of bond dissociation energies published by [Tsang & Hampson \(1986\)](#) and by [Luo \(2003\)](#) and following the recommendations of [Benson & Cohen \(1997\)](#).

An elementary reversible reaction i involving L chemical species can be represented in the general form



where ν'_{li} are the forward stoichiometric coefficients, and ν''_{li} are the reverse ones. χ_l is the chemical symbol of the l th species.

The kinetic data associated to each reaction are expressed with a modified Arrhenius law $k(T) = A \times T^n \exp^{-\frac{E_a}{RT}}$ where T is the temperature, E_a the activation energy of the reaction, A the pre-exponential factor, and n a coefficient that allows the temperature dependence of the pre-exponential factor. If the rate constant associated to the forward reaction is $k_{fi}(T)$, then the one associated to the reverse reaction is $k_{ri}(T)$, verifying

$$K_{pi} = \frac{k_{fi}(T)}{k_{ri}(T)} \left(\frac{k_B T}{P^0} \right)^{\sum_{l=1}^L \nu_{li}} \quad (\text{A.5})$$

where K_{pi} is the equilibrium constant, when the activity of the reactants is expressed in pressure units ([Benson 1976](#)):

$$K_{pi} = \exp \left(\frac{\Delta S_i^0}{R} - \frac{\Delta H_i^0}{RT} \right). \quad (\text{A.6})$$

Here, ΔS_i^0 and ΔH_i^0 are the variation in entropy and enthalpy occurring when passing from reactants to products in the reaction i , P^0 is the standard pressure ($P^0 = 1.01325$ bar), k_B is the Boltzmann's constant, and ν_l are the stoichiometric coefficients of the L species involved in reaction i : $\nu_l = \nu''_{li} - \nu'_{li}$. Combined with Eqs. (A.2) and (A.3), $\frac{\Delta S_i^0}{R}$ and $\frac{\Delta H_i^0}{RT}$ can be calculated with the NASA coefficients:

$$\frac{\Delta S_i^0}{R} = \sum_{l=1}^L \nu_l \frac{s_l^0(T)}{R} \quad \text{and} \quad \frac{\Delta H_i^0}{RT} = \sum_{l=1}^L \nu_l \frac{h_l^0(T)}{RT}. \quad (\text{A.7})$$

Finally, we can calculate the reverse reaction rate for the reaction i :

$$k_{ri}(T) = \frac{k_{fi}(T)}{K_{pi}} \left(\frac{k_B T}{P^0} \right)^{\sum_{l=1}^L \nu_{li}}. \quad (\text{A.8})$$

Appendix B: Chemical equilibrium calculation

To compute the equilibrium abundance of the species in a definite system considered as an ideal gas, we have developed a thermodynamical equilibrium calculator TECA. TECA is software that allows equilibrium calculation for a complex mixture. More specifically, for a given initial state of an ideal-gas mixture, the chemical-equilibrium program is able to determine the gas composition at a defined temperature and pressure. This calculation is based on the principle of the minimization of Gibbs energy (e.g. [Gibbs 1873](#); [White et al. 1958](#); [Eriksson & Rosen 1971](#); [Smith & Missen 1982](#); [Reynolds 1986](#)):

$$G = \sum_{l=1}^L \bar{g}_l N_l \quad (\text{B.1})$$

where L is the total number of species, \bar{g}_l the partial free energy of the species l , and N_l the number of moles of the species l .

The partial free energy of a compound l , behaving as an ideal gas, is given by

$$\bar{g}_l = g_l(T, P) + RT \ln N_l \quad (\text{B.2})$$

where $g_l(T, P)$ is the free energy of the species l at the temperature T and the pressure P of the system and R is the ideal gas constant.

For an ideal gas, $g_l(T, P)$ is given by

$$g_l(T, P) = h_l^0(T) - T s_l^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (\text{B.3})$$

where $h_l^0(T)$ and $s_l^0(T)$ are respectively, the standard-state enthalpy and entropy of the species l at the temperature T of the system.

The enthalpy and the entropy are expressed as NASA polynomials as described above.

Appendix C: Pressure-dependent reactions

Under some conditions, several reactions do not have the same rate constant depending on whether they occur under low or high pressure (respectively $k_0(T)$ and $k_\infty(T)$). In this case, between these two limits what is called a fall-off zone appears. This is typically the case in reactions requiring a collisional body to proceed, such as thermal dissociation or recombination (three-body) reactions. In the present kinetic model, we have different types of reactions with pressure-dependent rate constants (Table C.1). In some cases, some species act more efficiently

⁸ <http://www.ca.sandia.gov/HiTempThermo/index.html>,
<http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html4>

Table C.1. Some examples of reactions with pressure-dependent rate constants present in the kinetic model.

				$k = AT^n \exp(-E/RT)$	- High pressure limit	
	Reaction considered			A (cm ³ .molecule ⁻¹ .s ⁻¹ .K ⁻ⁿ)	n	E/R (K)
1.	C2H4+OH(+M)=C2H4OH(+M)			9.003×10^{-12}	0.0	0.0
	Low pressure limit:	3.284×10^{-21}	-3.1	0.0		
2.	H+CH3(+M)=CH4(+M)			2.774×10^{-10}	0.0	0.0
	O2	Enhanced by	0.40			
	CO	Enhanced by	0.75			
	CO2	Enhanced by	1.50			
	H2O	Enhanced by	6.50			
	CH4	Enhanced by	0.00 ⁹			
	C2H6	Enhanced by	3.00			
	Ar	Enhanced by	0.35			
	N2	Enhanced by	0.40			
	He	Enhanced by	0.35			
	Low pressure limit:	3.885×10^{-24}	-1.8	0.0		
	TROE centering	0.37	3315	61		
3.	NO+OH(+M)=HONO(+M)			1.827×10^{-10}	-0.3	0.0
	Low pressure limit:	6.484×10^{-25}	-2.4	0.0		
	SRI centering:	1.0	0.0	1.00×10^{-18}	0.81	0.0

as collisional bodies than do others. Then, when available from the literature, collisional efficiencies are used to specify the increased efficiency of the l th species in the i th reaction (see for example reaction (2) in Table C.1).

For the pressure-dependent reactions, the rate constant at any pressure is taken to be

$$k(T) = k_{\infty}(T) \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F \quad (\text{C.1})$$

where the reduced pressure P_r is given by

$$P_r = \frac{[M]k_0}{k_{\infty}}, \quad (\text{C.2})$$

and $[M]$ is the concentration of the mixture, weighted by the efficiency of each compound, α_l , in the reaction studied:

$$[M] = \sum_{l=1}^L \alpha_l [X_l] \quad (\text{C.3})$$

where $[X_l]$ is the concentration of the species k .

As shown in Table C.1, three methods of representation of the rate expression in the fall-off region are used (enhanced collisional body efficiencies of certain species are presented below the reaction):

- the Lindemann et al. (1922) formulation, illustrated by reaction (1) in Table C.1;
- the Troe (1983) formulation, see for example reaction (2) in Table C.1;
- the SRI formulation proposed by Stewart et al. (1989), illustrated by reaction (3) in Table C.1.

In the Lindemann form, F is unity ($F = 1$).

In the Troe form F is given by

$$\log_{10} F = \frac{\log_{10}(F_{\text{cent}})}{1 + \left[\frac{\log_{10}(P_r) + c}{N - d(\log_{10}(P_r) + c)} \right]^2} \quad (\text{C.4})$$

with

$$c = -0.4 - 0.67 \times \log_{10}(F_{\text{cent}})$$

$$N = 0.75 - 1.27 \times \log_{10}(F_{\text{cent}})$$

$$d = 0.14$$

and

$$F_{\text{cent}} = (1 - a) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right) \quad (\text{C.5})$$

the four parameters a , T^{***} , T^* and T^{**} must be specified but it is often the case that the parameter T^{**} is not used because of the lack of data.

The approach taken at the Stanford Research Institute (SRI) by Stewart et al. (1989) is in many ways similar to that taken by Troe, but the blending function F is approximated differently. Here, F is given by

$$F = d \left[a \exp\left(\frac{-b}{T}\right) + \exp\left(\frac{-T}{c}\right) \right]^X T^e, \quad (\text{C.6})$$

where

$$X = \frac{1}{1 + (\log_{10} P_r)^2}. \quad (\text{C.7})$$

Appendix D: Photodissociations

Table D.1. Photodissociations scheme used in the model.

Pathways	Cross sections	Quantum yields
J1 $\text{H}_2\text{O} + h\nu$	$\longrightarrow \text{H} + \text{OH}$ $\longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}(^1\text{D})$	Huebner et al. (1992)
J2 $\text{H}_2 + h\nu$	$\longrightarrow \text{H} + \text{H} + \text{O}(^3\text{P})$	
J3 $\text{CO}_2 + h\nu$	$\longrightarrow \text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$ $\longrightarrow \text{CO} + \text{O}(^1\text{D})$	Huebner et al. (1992)
J4 $\text{H}_2\text{CO} + h\nu$	$\longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ $\longrightarrow \text{H} + \text{HCO}$	Huebner et al. (1992)
J5 $\text{OH} + h\nu$	$\longrightarrow \text{H} + \text{O}(^1\text{D})$	Van Dishoeck & Dalgarno (1984)
J6 $\text{CO} + h\nu$	$\longrightarrow \text{C} + \text{O}(^3\text{P})$	Huebner et al. (1992)
J7 $\text{H}_2 + h\nu$	$\longrightarrow \text{H} + \text{H}$	Estimation
J8 $\text{CH}_4 + h\nu$	$\longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ $\longrightarrow ^1\text{CH}_2 + \text{H}_2$ $\longrightarrow ^3\text{CH}_2 + \text{H} + \text{H}$ $\longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$	Gans et al. (2011)
J9 $\text{CH}_3 + h\nu$	$\longrightarrow ^1\text{CH}_2 + \text{H}$	
J10 $\text{C}_2\text{H}_2 + h\nu$	$\longrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	Parkes et al. (1973)
J11 $\text{C}_2\text{H}_3 + h\nu$	$\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	Okabe (1981, 1983)
J12 $\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu$	$\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	Fahr et al. (1998)
J13 $\text{C}_2\text{H}_5 + h\nu$	$\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	Holland et al. (1997)
J14 $\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu$	$\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{H}$ $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$ $\longrightarrow \text{CH}_4 + ^1\text{CH}_2$ $\longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ $\longrightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{N}(^4\text{S})$	Chang et al. (1998) Akimoto et al. (1965) Hampson Jr & McNesby (1965) Lias et al. (1970) Mount & Moos (1978) Mount & Moos (1978) Estimation
J15 $\text{HCN} + h\nu$	$\longrightarrow \text{CN} + \text{H}$	Lee (1980)
J16 $\text{NH}_3 + h\nu$	$\longrightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	McNesby et al. (1962)
J17 $\text{NO} + h\nu$	$\longrightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{O}(^3\text{P})$	Huebner et al. (1992)
J18 $\text{N}_2\text{H}_4 + h\nu$	$\longrightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}$	Vaghjani (1993, 1995)
J19 $\text{HNO}_3 + h\nu$	$\longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	Estimation
J20 $\text{C}_2\text{N}_2 + h\nu$	$\longrightarrow \text{CN} + \text{CN}$	Cody et al. (1977); Jackson & Halpern (1979); Eng et al. (1996)
J21 $\text{N}_2\text{O}_4 + h\nu$	$\longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	Sander et al. (2011)
J22 $\text{N}_2\text{O}_3 + h\nu$	$\longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}$	Sander et al. (2011)
J23 $\text{HCO} + h\nu$	$\longrightarrow \text{H} + \text{CO}$	Estimation

Chapitre 4

Mesures de sections efficaces d'absorption à haute température

On a vu dans le Chapitre 3 que les photodissociations jouaient un rôle important dans l'atmosphère de HD 189733b. Les sections efficaces d'absorption sont donc des données très importantes pour modéliser la photochimie des Jupiters Chauds. Les données disponibles dans la littérature sont des mesures à température ambiante, ou à basse température. Des données à des températures comparables à celles des Jupiters Chauds (autour de 1000 K) sont très rares. Lorsqu'on en trouve, il s'agit généralement de mesures effectuées pour des études de combustion, sur des gammes de longueurs d'onde assez restreintes (> 190 nm) ou pour des longueurs d'onde ponctuelles. Or, dans l'atmosphère d'une planète, la majorité du flux UV participant à la photochimie est absorbé avant 200 nm.

D'après de précédentes publications (Koshi et al., 1991; Generalov et al., 1963; Jensen et al., 1997; Schulz et al., 2002; Oehlschlaeger et al., 2004), on sait que l'absorption du flux UV est censée augmenter à partir de 160 nm lorsque la température augmente. Donc, lorsqu'on utilise des données à température ambiante dans nos modèles de Jupiters Chauds, on sous-estime l'absorption du flux UV et les photodissociations. Il est donc indispensable d'avoir des données correspondantes à la température des Jupiters Chauds.

Nous avons décidé de pallier le manque actuel de données en mesurant la section efficace d'absorption de molécules importantes des atmosphères planétaires, entre 115 et 230 nm pour des hautes températures. Ce projet est mené en collaboration avec le LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, à Créteil). Ce chapitre est un résumé de l'article dans lequel nous présentons les données que nous avons obtenues pour le dioxyde de carbone (Venot et al., 2013b) et qui se trouve en fin de chapitre. Quelques éléments supplémentaires sont détaillés dans ce chapitre. Nous parlons notamment des mesures de sections efficaces de H_2O que nous avons effectuées et qui sont toujours en cours d'analyse.

Nos mesures ont été effectuées au synchrotron BESSY (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) situé à Berlin en Allemagne. Plusieurs campagnes ont été réalisées : mars 2010 (deux semaines dont une seule à haute température), octobre 2010 (deux semaines, dont une seule à haute température) et juillet 2011 (deux semaines à haute température). Les données acquises à BESSY correspondent à des longueurs d'onde comprises entre 115 et 200 nm. La température maximale atteinte grâce au dispositif utilisé à Berlin est de 550 K. Ce travail a été complété par des mesures effectuées au LISA par Gwenaëlle Larcher, qui a effectué son stage de Master 2 dans ce laboratoire entre avril

et juin 2012. Cette étudiante a mesuré la section efficace d'absorption du CO_2 entre 195 et 230 nm pour des températures allant jusqu'à 800 K. Comme nous le verrons par la suite, une calibration en température du four a été nécessaire. Je l'ai effectuée en janvier 2012 au LISA.

4.1 Dispositif expérimental

Le gaz dont on souhaite mesurer la section efficace, le dioxyde de carbone, est introduit dans une cellule en forme de tube. Aux deux extrémités du tube, se trouvent des fenêtres de MgF_2 permettant de contenir le gaz dans la cellule. Ces fenêtres laissent passer le flux UV dans la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse (>115 nm). Ce tube est placé dans un four qui va permettre de chauffer le gaz. A l'une des extrémités du tube arrive le flux monochromatique incident provenant du synchrotron (dans le cas des manipulations à BESSY) ou de la lampe à deutérium UV (pour les manipulations au LISA). Au cours d'une acquisition, la longueur d'onde du flux varie automatiquement par pas de 0.05 nm à BESSY et 0.3 nm au LISA. Ce flux UV incident parcourt le tube dans lequel se trouve le gaz et en sortie du tube se trouve un photomultiplicateur mesurant l'intensité lumineuse du flux ayant traversé le gaz. En faisant la même acquisition mais sans gaz à l'intérieur du tube, on peut comparer les intensités lumineuses avec et sans gaz, et ainsi retrouver la quantité de flux qui a été absorbée par le gaz. Les figures 4.1 et 4.3 sont des photos de notre dispositif expérimental lors de nos trois campagnes de mesure.

4.2 Fours utilisés

Pour chauffer notre gaz, nous avons utilisé plusieurs fours. Lors de notre première campagne de mesure, nous avons utilisé un four (en photo sur la figure 4.1) dont le réglage de la température était assez approximatif. Comme on peut le voir sur la photo, il était

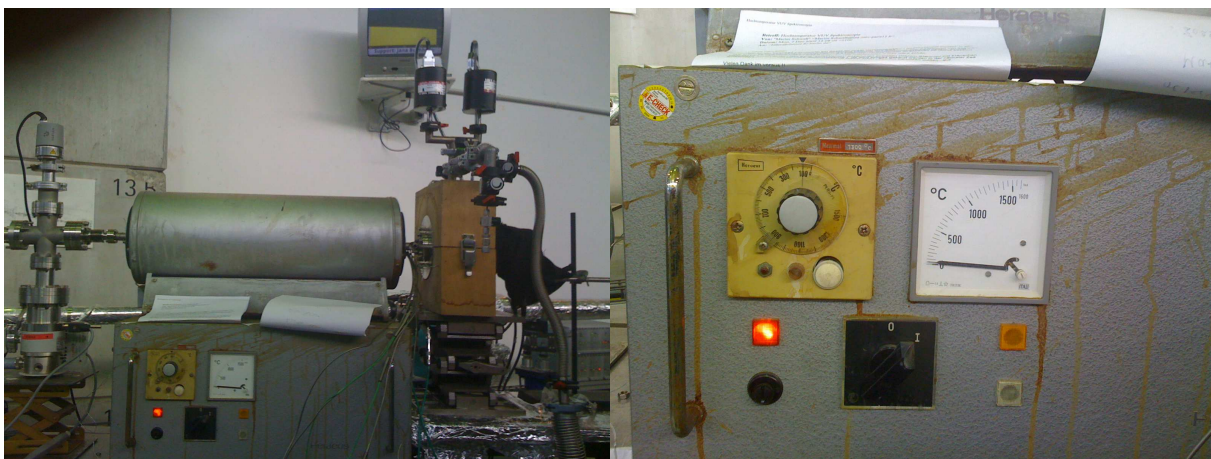


FIGURE 4.1 – Dispositif expérimental avec le premier four utilisé à BESSY.

effectué à l'aide d'un variateur manuel. En plus de la température indiquée sur le four, à laquelle nous n'accordons pas une confiance absolue, l'acquisition de la température se faisait grâce à huit sondes de température placées dans la cellule. Les mesures de température effectuées pendant les expériences ont montré qu'un très fort gradient de

température existait dans la cellule. Par conséquent, la température moyenne est beaucoup plus basse que la température de consigne (voir figure 4.2). En effet, ce four était équipé d'une seule résistance centrale pour chauffer le tube, ce qui créait un fort différentiel de température le long du tube.

Malgré cela, la première campagne de mesure nous a quand même permis de faire des

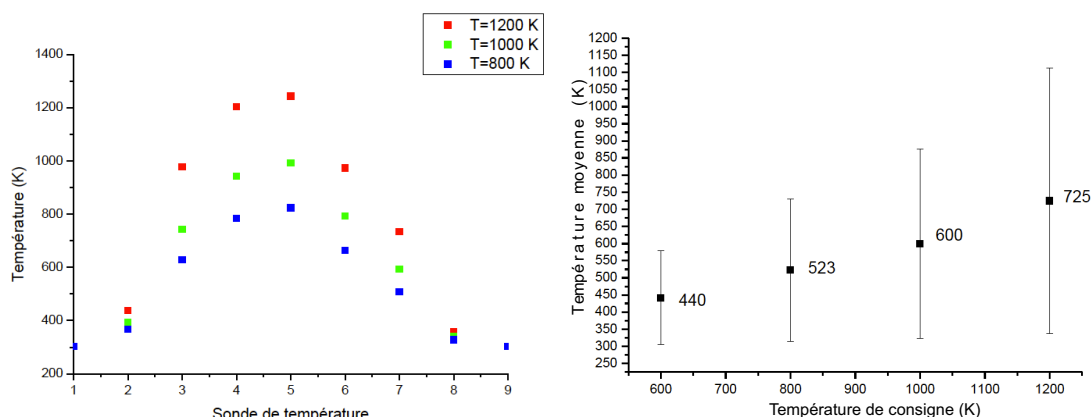


FIGURE 4.2 – Gradient de température (à gauche) et correspondance entre la température de consigne et la température moyenne (à droite) dans le premier four

mesures très utiles. Nous avons confirmé qu'en augmentant la température, la section efficace d'absorption du CO_2 augmentait aux grandes longueurs d'ondes (au-dessus de 160 nm). Ces mesures nous ont confirmé que mesurer la section efficace d'absorption à haute température était faisable avec le dispositif expérimental que nous avons et que l'effet de la température est très significatif. Compte tenu de la vétusté de notre premier four, et grâce aux résultats encourageants que nous avons obtenus, nous avons acheté un four beaucoup plus perfectionné grâce à un financement du PIR-EPOV. Nous avons fait appel à l'entreprise Nabertherm®, spécialisée dans les fours industriels (verrerie, fonderie, dentaire, ...). Ils nous ont fabriqué un four permettant de chauffer jusqu'à 1400K (en photo sur la figure 4.3). Le chauffage du tube est désormais effectué grâce à trois résistances réparties équitablement dans le four, permettant d'obtenir une température homogène sur une distance plus grande. La température est contrôlée grâce à des sondes situées à ces trois points de chauffage. De plus, la température souhaitée est réglable de façon très précise (au degré près) et programmable. De façon pratique, cela nous permet de programmer un chauffage plusieurs heures à l'avance, évitant ainsi des pertes d'énergie ou de temps. En effet, avec l'ancien four, les seules solutions étaient soit de faire chauffer toute la nuit pour que le four soit à la bonne température en arrivant le lendemain matin, ou bien attendre (et donc perdre) plusieurs heures (temps variable en fonction de la chaleur demandée) que la température souhaitée soit atteinte. L'intégralité des mesures présentées dans ce chapitre ont été obtenues avec le four Nabertherm®.

4.3 Calibration en température

Notre four est équipé de trois résistances ce qui permet d'avoir une température homogène sur une assez grande distance du tube. Cependant, nous avons remarqué lors de la calibration en température qu'il existait tout de même un gradient de température. On



FIGURE 4.3 – Dispositif expérimental avec le four Nabertherm® utilisé à BESSY.

peut voir sur la figure 4.4 qu'au centre du four il existe un palier sur lequel la température est constante. Puis, la température décroît vers chaque extrémité du tube. On observe

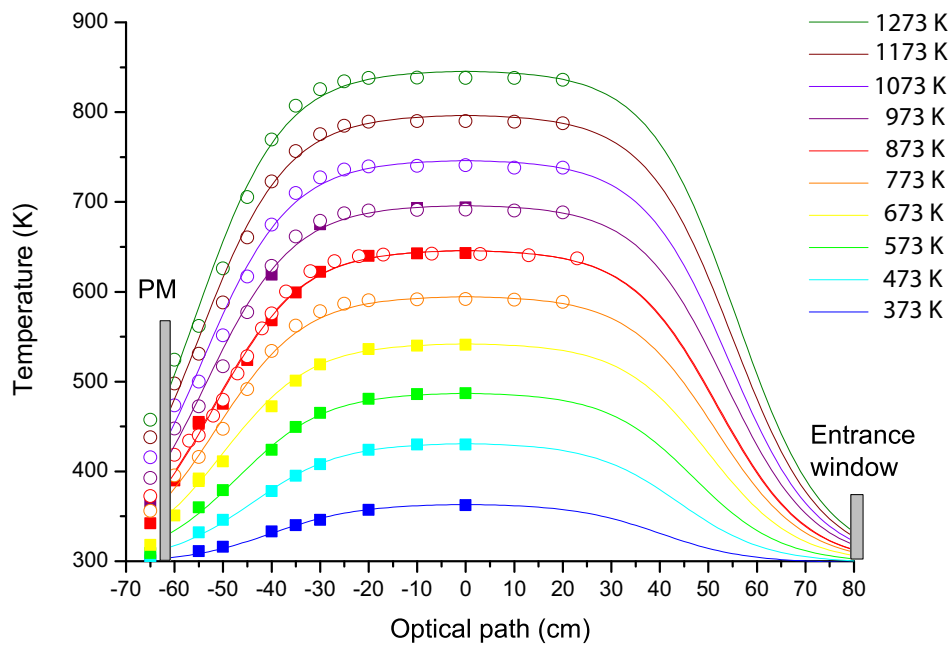


FIGURE 4.4 – Gradient de température dans le four Nabertherm®.

également que la température maximale atteinte au centre du four, T_{max} , est inférieure

à la température de consigne, T_{set} . Nous avons trouvé une relation linéaire entre T_{max} et T_{set} (en K) :

$$T_{max} = 0.53 \times T_{set} + 181 \quad (4.1)$$

Pour prendre en compte le gradient de température dans le traitement des données, nous avons décidé de considérer une température moyenne sur l'intervalle $[-x_0; x_0]$, x_0 étant la position où la température maximale est divisée par 2 (voir figure 4.5). Là aussi, nous

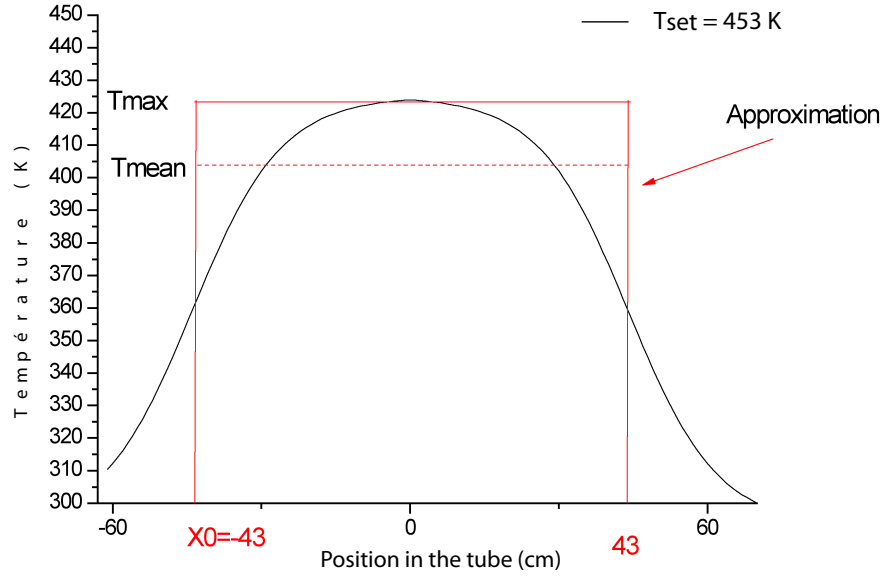


FIGURE 4.5 – Température dans le four pour une température T_{set} de 453 K. La température maximale, T_{max} est de 420 K et la température moyenne, T_{mean} est de $410 \text{ K} \pm 15 \text{ K}$.

avons trouvé une relation entre x_0 (en cm) et la température T_{set} (en K) :

$$x_0 = 25 \times \exp\left(-\frac{T_{set} - 273}{300}\right) - 56 \quad (4.2)$$

Ces deux relations nous permettent de retrouver la température moyenne du gaz sans avoir à faire une calibration en température pour n'importe quelle température de consigne T_{set} .

4.3.1 Calcul de la section efficace d'absorption

Si on considère que la température est constante dans la cellule, les sections efficaces d'absorption sont calculées grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$\sigma = \left(\frac{1}{nL}\right) \times \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4.3)$$

où σ correspond à la section efficace d'absorption (cm^2), I_0 est l'intensité lumineuse transmise au travers d'une cellule vide, I est l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon de gaz, L est le parcours optique (cm) et n est la concentration du gaz (cm^{-3}).

La température n'étant pas constante dans notre cellule, nous ne pouvons pas utiliser cette formule. Nous considérons que le gaz compris dans l'intervalle $[-x_0; x_0]$ est à la

température moyenne T_{mean} . Les portions de gaz se trouvant à l'extérieur de $[-x_0; x_0]$ sont considérées comme étant à la température ambiante T_{amb} . On pose alors que la baisse de l'intensité lumineuse est due l'absorption par le gaz à température ambiante d'une part et le gaz à la température T_{mean} d'autre part :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\sigma(T_{amb})n_{amb}L_{amb}) \times \exp(-\sigma(T_{mean})n_{mean}L_{mean}) \quad (4.4)$$

où I et I_0 , sont respectivement les intensités lumineuses transmises à travers l'échantillon de gaz et à travers une cellule vide, $\sigma(T_{amb})$ et $\sigma(T_{mean})$ (cm^2) sont les sections efficaces d'absorption à T_{amb} et à T_{mean} respectivement, n_{amb} and n_{mean} (cm^3) sont les concentrations des gaz à T_{amb} et à T_{mean} , respectivement. $L_{mean} = 2x_0$ and $L_{amb} = L - 2x_0$ (cm) sont les longueurs des portions de gaz à T_{mean} et à T_{amb} , respectivement. I_0 est l'intensité lumineuse transmise à travers la cellule vide, I celle transmise à travers le gaz. En soustrayant l'absorbance due au gaz à température ambiante à l'absorbance totale, on trouve la section efficace d'absorption correspondant à la température moyenne du gaz :

$$\sigma(T_{mean}) = \frac{1}{n_{mean} \times L_{mean}} \times \left[\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) - \sigma(T_{amb}) \times n_{amb} \times L_{amb} \right] \quad (4.5)$$

4.4 Section efficace d'absorption du CO_2

4.4.1 Température ambiante

Avant de faire des mesures à hautes températures, nous avons mesuré la section efficace du CO_2 à température ambiante, pour comparer avec des données publiées et ainsi valider nos futurs résultats.

Nous voyons sur la figure 4.6 qu'il y a un très bon accord entre les mesures de Yoshino et al. (1996b); Parkinson et al. (2003); Stark et al. (2007) et les nôtres. Les écarts que l'on voit aux grandes longueurs d'onde sont dus au bruit de la mesure. Dans cette plage de longueurs d'onde, et à cette température, la section efficace devient trop faible pour être bien mesurée dans nos conditions expérimentales. Les différentes mesures tracées sur la figure sont des mesures faites avec des pressions différentes. En effet, en fonction de la valeur de la section efficace, on a besoin de plus ou moins de pression pour pouvoir la mesurer. Aux grandes longueurs d'onde, la section efficace est faible, donc on met une forte pression de gaz pour obtenir un signal. Inversement, à plus courte longueur d'onde, la section efficace d'absorption étant assez élevée, une faible pression est requise, sinon l'acquisition est saturée.

4.4.2 Haute température : de 115 à 200 nm

Après avoir vérifié qu'à température ambiante nous trouvions des résultats en accord avec de précédentes publications, nous sommes passés à des températures plus élevées. Nous avons mesuré la section efficace d'absorption du dioxyde de carbone pour trois températures, T_{mean} : 410 (± 15) K, 480 (± 25) K et 550 (± 30) K. Les courbes présentées sur la figure 4.7 sont une moyenne des différentes acquisitions faites avec différentes pressions. On observe bien une augmentation de la section efficace aux grandes longueurs d'onde,

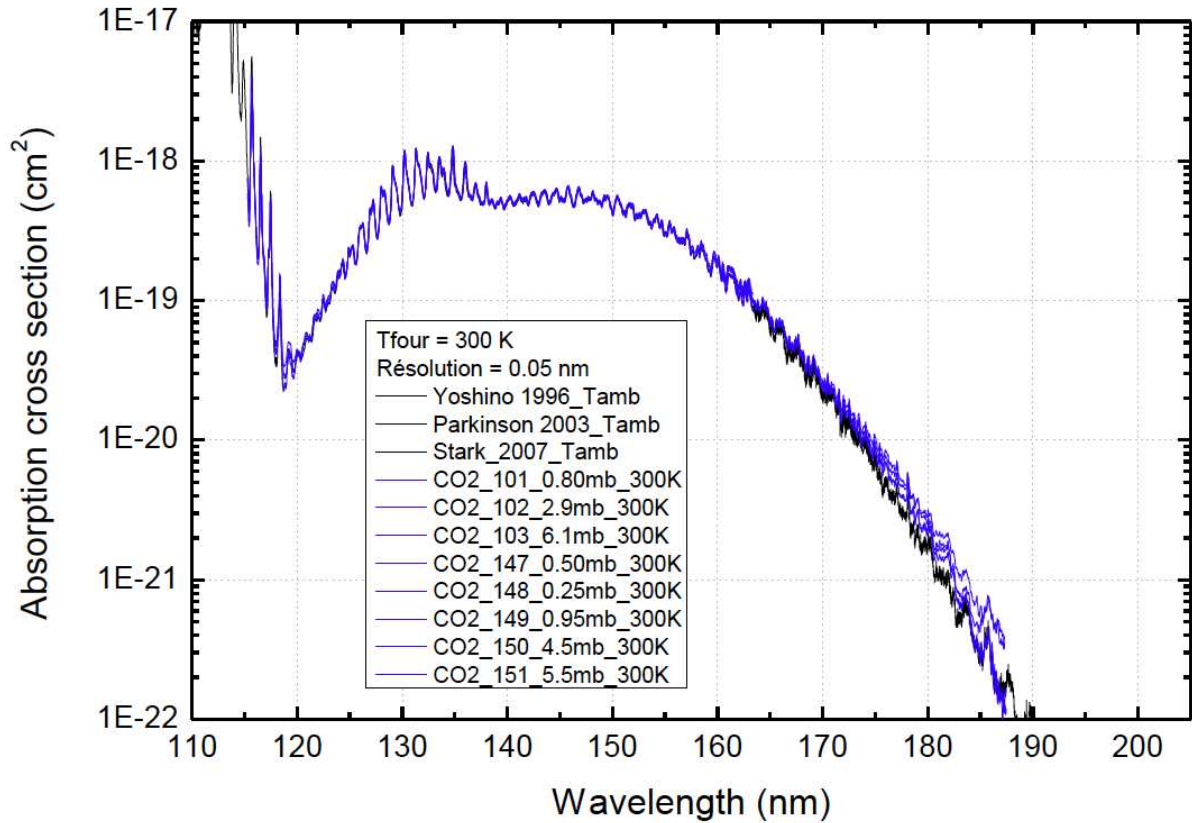


FIGURE 4.6 – Section efficace d'absorption à température ambiante, comparé à Yoshino et al. (1996b); Parkinson et al. (2003); Stark et al. (2007).

qui est d'autant plus importante que la température est grande. On observe également une augmentation entre 115 et 122 nm.

Dans cette gamme de longueurs d'onde, nous n'avons pas pu effectuer des mesures à des températures plus élevées car le fabricant du four, Nabertherm®, nous avait averti que les brides installées à l'extérieur du tube chauffaient et avaient besoin d'être refroidies. Or le système de refroidissement qu'ils avaient fabriqué était défaillant (soudures ultravide mal faites, fuites). Ne voulant pas abîmer le matériel, nous nous sommes restreint en température. Cependant, lors de la calibration en température (effectuée plusieurs mois après les mesures), nous nous sommes rendu compte que la température baissait significativement sur les bords (voir figure 4.4). Les brides ne montent donc pas à plus de 250°C même avec une température de consigne de 1000°C, ce qui est sans risque pour les brides. Nous planifions donc, lors de futures manipulations, de refaire cette gamme de longueur d'onde à des températures plus élevées.

4.4.3 Haute température : de 195 à 230 nm

Les mesures sur la gamme de longueurs d'onde 195-230 nm ont été effectuées au LISA entre avril et juin 2012 par Gwenaëlle Larcher qui a effectué son stage de Master 2 dans ce laboratoire. Ces mesures ayant été faites après la calibration en température, nous savions qu'il n'y avait pas de risque que les brides fondent si nous montions en température. Ainsi,

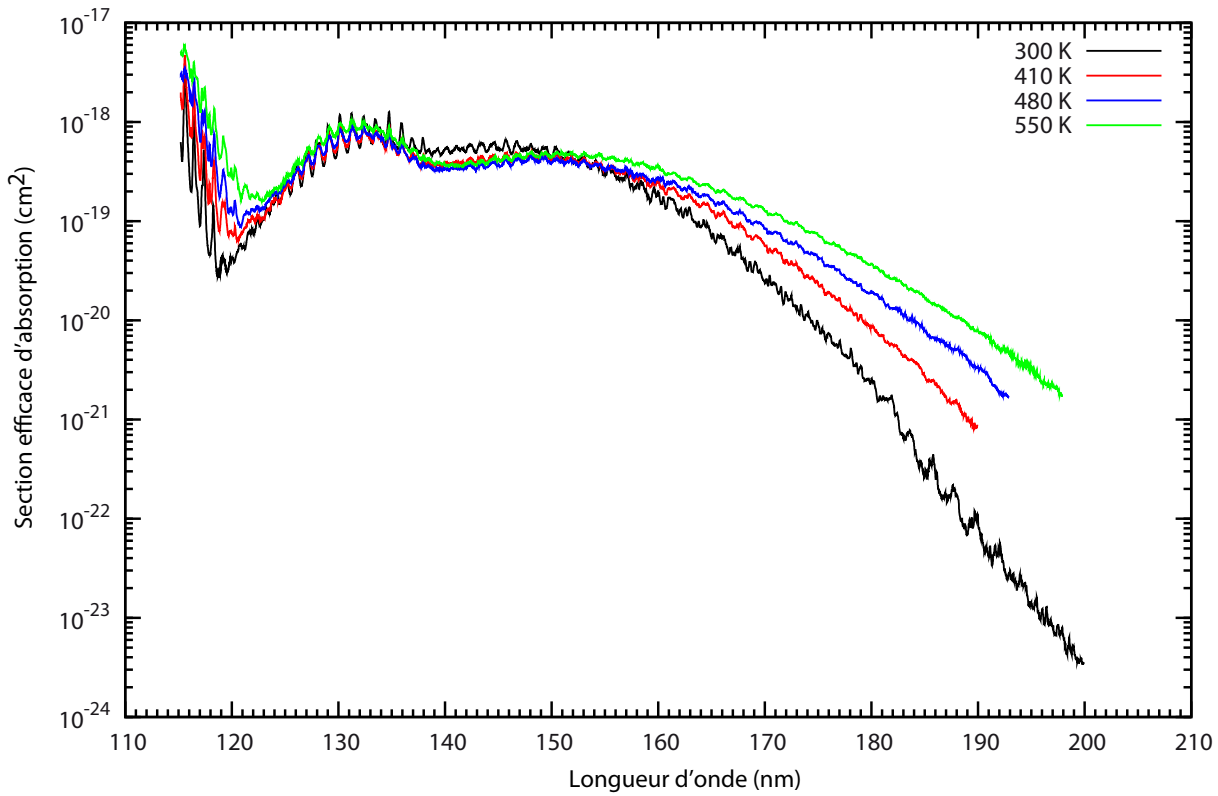


FIGURE 4.7 – Section efficace d’absorption du CO_2 entre 115 et 200 nm à 300 K (noir), 410 K (rouge), 480 K (vert) et 550 K (bleu).

nous avons décidé de mesurer des températures plus élevées que lors de nos manipulations à BESSY. Nous avons effectué des mesures à $465 (\pm 20)$ K, $510 (\pm 25)$ K, $560 (\pm 30)$ K, $610 (\pm 35)$ K, $655 (\pm 45)$ K, $750 (\pm 55)$ K et $800 (\pm 60)$ K. Ces résultats sont présentés sur la figure 4.8. On observe toujours que la section efficace d’absorption augmente pour les hautes températures. On voit qu’il y a une très bonne continuité entre la section efficace à 550 K pour les longueurs d’onde inférieures à 195 nm et celle à 560 K pour les longueurs d’onde supérieures à 195 nm. Nous avons trouvé une relation pour exprimer la variation de $\ln(\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T))$ pour des longueurs d’onde supérieures à 170 nm :

$$\ln(\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T) \times \frac{1}{Q_v}) = a(T) + b(T) \times \lambda \quad (4.6)$$

où $a(T) = -42.26 + (9593 \times 1.44/T)$

et $b(T) = 4.82 \times 10^{-3} - 61.5 \times 1.44/T$ et $Q_v = (1 - \exp(-667.4 \times 1.44/T))^{-2} \times (1 - \exp(-1388.2 \times 1.44/T))^{-1} \times (1 - \exp(-2449.1 \times 1.44/T))^{-1}$ est la fonction de partition, avec T en K et λ en nm.

Grâce à cette relation, la section efficace du CO_2 est calculable de 170 à 220 nm pour n’importe quelle température.

4.5 Applications aux exoplanètes

Ces nouvelles données ont été intégrées au modèle photochimique 1D pour étudier leur impact sur la composition chimique d’une atmosphère prédite par notre modèle.

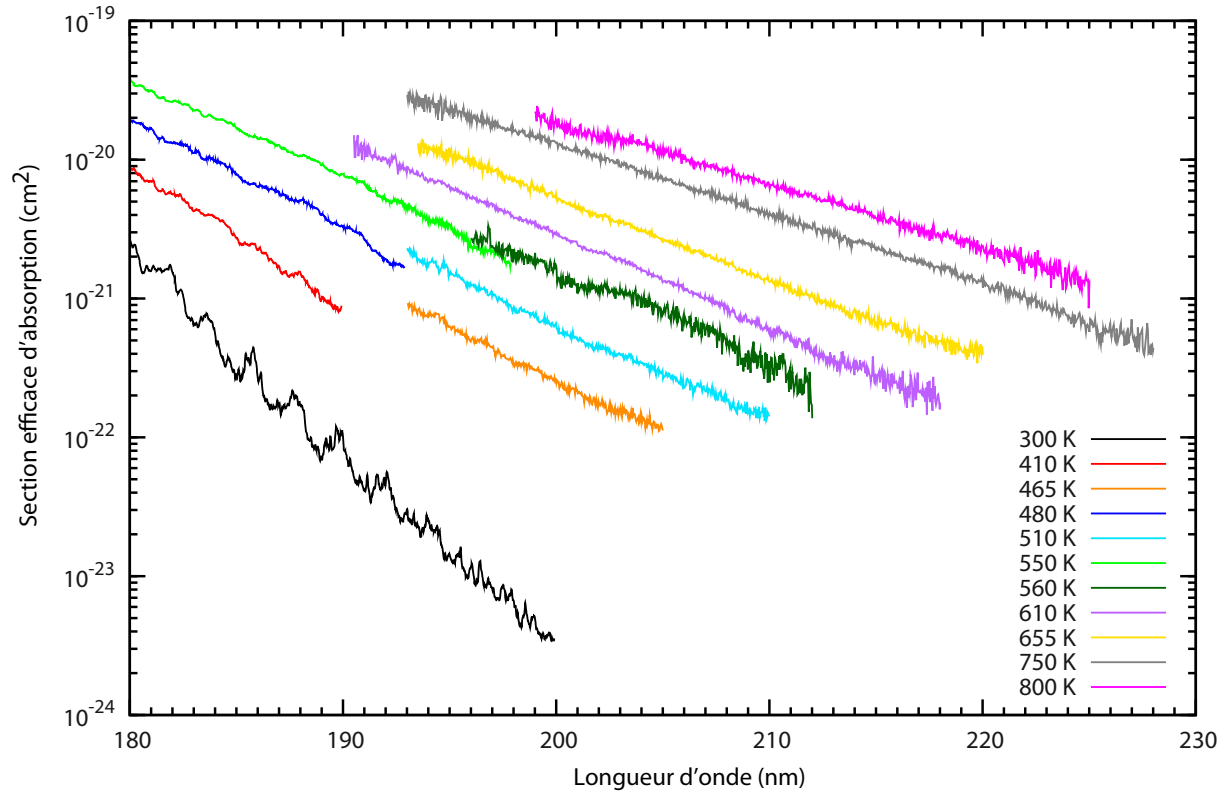


FIGURE 4.8 – Section efficace d’absorption du CO_2 entre 195 et 220 nm à 465 K (orange), 510 K (vert foncé), 560 K (bleu ciel), 610 K (bleu foncé), 655 K (rose), 750 K (vert kaki) et 800 K (violet). Les mesures avant 195 nm effectuées à BESSY sont aussi tracées sur ce graphe avec le même code couleur que la figure 4.7.

4.5.1 Jupiter Chaud : HD 189733b

Nous avons tout d’abord fait un test avec HD 189733b puisque les photodissociations ont plus d’influence sur la composition chimique de l’atmosphère de cette planète que pour HD 209458b. Nous avons construit une section efficace d’absorption pour le CO_2 la plus proche possible des conditions de température qui prévalent dans HD 189733b : de 1 à 114 nm, nous avons pris la section efficace à température ambiante, car nous ne possédons pas d’autres mesures. De 115 à 169 nm, nous avons pris la section efficace la plus chaude que nous ayons mesurée : 550 K. Finalement, pour la partie de 170 à 220 nm, nous avons calculé la section efficace à 1000 K avec la formule 4.6, ce qui correspond à une température moyenne de la haute atmosphère de HD 189733b. Cette section efficace est présentée figure 4.12. Nous voyons sur la figure 4.9 que changer la section efficace du CO_2 n’a pas beaucoup d’influence sur la composition chimique de l’atmosphère de cette planète. L’abondance de CO_2 est très faiblement modifiée entre 10^{-2} et 10^{-4} mbar. Cependant on observe que les taux de perte varient.

On voit que le taux de perte totale de dioxyde de carbone n’est presque pas affecté par le changement de section efficace. En revanche, la photodissociation



est beaucoup plus importante avec la section efficace chaude. Vers 1 bar, il y a 4 ordres de grandeur entre le taux de perte de J4 avec $\sigma_{\text{CO}_2}(300 \text{ K})$ et avec $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$. Le taux

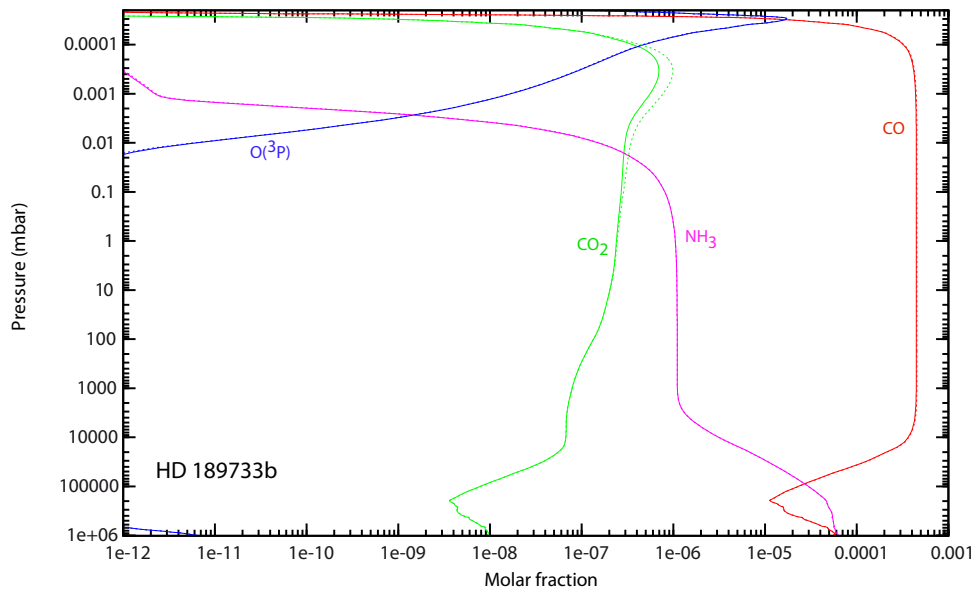


FIGURE 4.9 – Composition atmosphérique de HD 189733b avec la section efficace d'absorption du CO_2 à 550 K (en trait plein) et à 300 K (en pointillé).

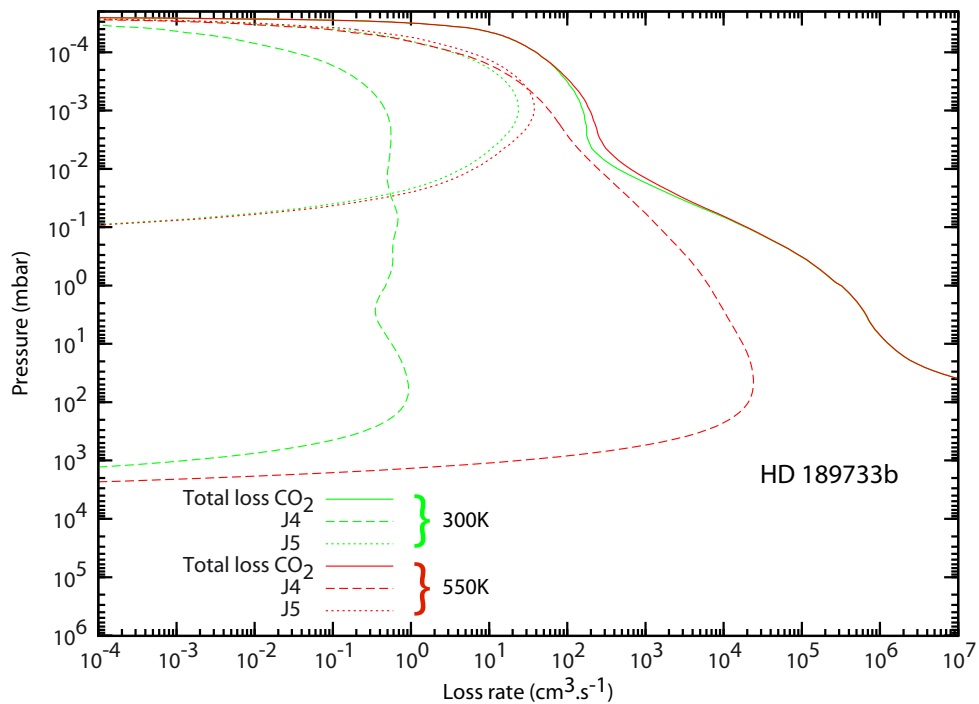


FIGURE 4.10 – Taux de perte du CO_2 dans HD 189733b lorsqu'on utilise la section efficace d'absorption du CO_2 à 550 K (en rouge) et à 300 K (en vert).

de perte dû à la photodissociation



a lui été multiplié par 3 vers 10^{-3} mbar avec la section efficace chaude.

Même si HD 189733b est plus sensible à la photochimie que HD 209458b, le dioxyde de carbone n'est pas une espèce fortement touchée par les photodissociations. Son profil d'abondance reste proche de l'équilibre thermodynamique. Bien que les taux de pertes

liées à la photodissociations aient augmenté avec cette nouvelle section efficace, ils sont négligeables par rapport aux autres taux de production et perte.

4.5.2 Neptune Chaud : GJ 436b

Nous avons cherché un cas où le changement de section efficace de CO_2 aurait une influence plus importante sur la composition atmosphérique et dont la température correspondrait mieux à nos mesures. Nous avons alors pensé à GJ 436b, un Neptune Chaud dont la température de la haute atmosphère est plus faible que les Jupiters Chauds. Nous avons pris le profil thermique de Line et al. (2011), présenté figure 4.11. Les abondances

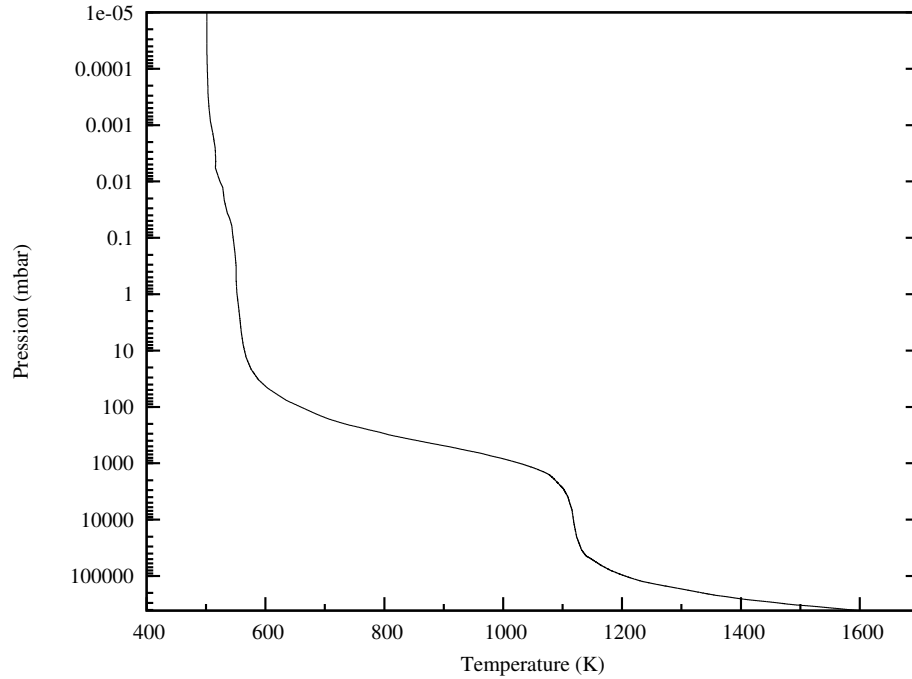


FIGURE 4.11 – Profil thermique de GJ 436b, tiré de Line et al. (2011).

élémentaires de cette planète étant assez incertaines (Stevenson et al., 2010; Madhusudhan and Seager, 2011), nous avons supposé que l’atmosphère de la planète était enrichie et avons multiplié les abondance solaires par 100 (Grevesse and Sauval, 1998), pour avoir sa composition atmosphérique. En conséquence, nous avons une assez forte abondance de CO_2 .

Comme section efficace d’absorption, nous avons pris de 1 à 114 nm celle à 300 K, de 115 à 200 nm, la section efficace mesurée à 550 K et de 200 à 230 nm, nous avons calculé celle à 550 K en utilisant la formule 4.6. Elle est présentée figure 4.12. Pour des longueurs d’ondes inférieures à 230 nm, le flux incident est absorbé avant 100 mbar dans l’atmosphère de GJ 436b (niveau de pression auquel la profondeur optique $\tau=1$), ce qui correspond à des températures de l’ordre de 550 K. La section efficace à 550 K correspond donc tout à fait à notre cas.

Cette planète se trouve à $d = 0.02887$ UA de GJ 436, qui est une étoile M2.5V. Pour modéliser ce flux UV, nous avons pris celui de GJ 644, qui est une M3Ve (Segura et al., 2005). Nous avons ensuite modélisé une planète fictive du type de GJ 436b et essayé

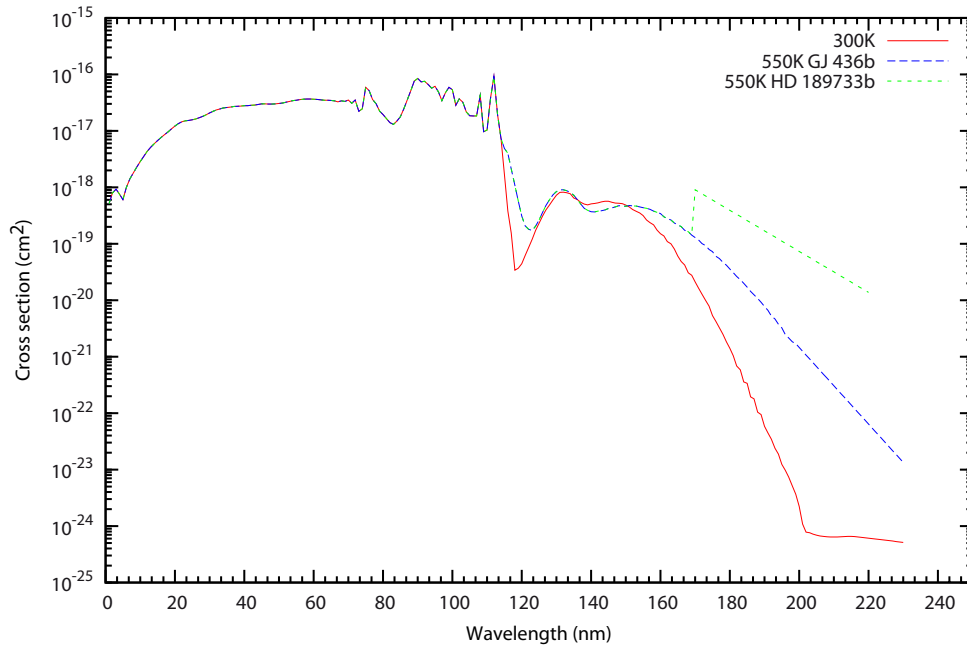


FIGURE 4.12 – Section efficace d’absorption du CO_2 à 300 K (en rouge), coupée à 230 nm pour correspondre à la même gamme de longueur d’onde que celles à haute température (220 nm pour HD 189733b). Elle est comparée à σ_{CO_2} utilisée pour HD 189733b (en vert) et pour GJ 436b (en bleu).

d’autres flux UV pour voir si le changement induit par la nouvelle section efficace était plus visible avec d’autres types d’étoiles. Nous avons donc remplacé le flux stellaire par celui du Soleil, et finalement par celui d’une étoile F, HD 128167 (Segura et al., 2003) (voir figure 4.13). Dans ces deux cas, nous avons changé la distance entre l’étoile et la planète, afin que la planète du type de GJ 436b reçoive toujours le même flux total :

$$d' = \sqrt{\frac{L' \times d^2}{L}} \quad (4.7)$$

où L et L' sont respectivement les luminosités de l’étoile M et de la nouvelle étoile (F ou G), d est la vraie distance entre GJ 436b et son étoile et d' la distance entre la planète du type de GJ 436b et sa nouvelle étoile, telle que le flux bolométrique reçu par la planète soit le même dans les trois cas.

Avant 115 nm, par manque de données, nous avons pris dans tous les cas le flux UV du Soleil. La section efficace du CO_2 n’ayant été mesurée qu’après 115 nm, cela ne pose aucun problème dans le cadre de notre étude. La figure 4.14 montre les différentes abondances obtenues en fonction de l’étoile et de la section efficace utilisée. On remarque que la plus grosse variation en fonction de σ_{CO_2} a lieu pour le flux de l’étoile F. Ceci est logique puisque c’est pour cette étoile que notre planète du type GJ 436b reçoit le plus de flux UV entre 170 et 220 nm, comme le montre la figure 4.13. C’est pour une étoile de type spectral G que la variation est la moins importante. C’est en effet pour cette étoile, que la planète reçoit le moins de flux entre 100 et 200 nm. Les espèces affectées par le changement de section efficace de CO_2 sont bien sûr CO_2 , CO et $\text{O}(^3\text{P})$. Avec la nouvelle section efficace, CO_2 est moins abondant, car il est plus détruit. Par conséquent, CO et $\text{O}(^3\text{P})$ sont plus abondants. En revanche, l’abondance de $\text{O}(^1\text{D})$ n’est pas affectée par le changement de section efficace. La figure 4.15 nous montre en effet que le taux de perte

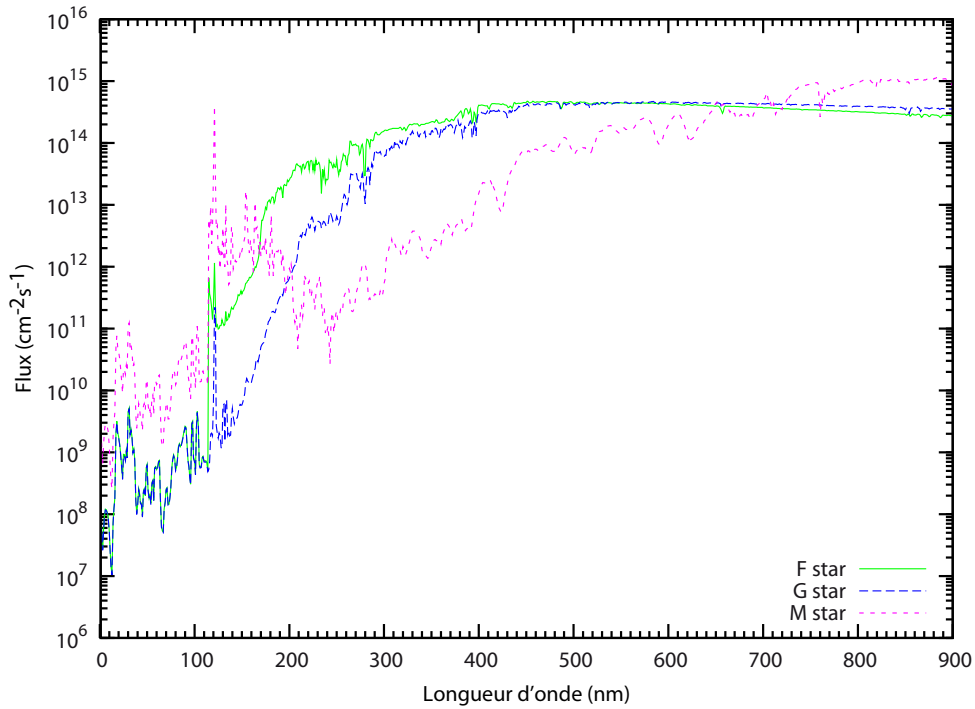


FIGURE 4.13 – Flux reçu en haut de l’atmosphère d’une planète du type de GJ 436b avec les étoiles GJ 436 (étoile M), HD 128167 (étoile F) et le Soleil (étoile G), moyenné sur le côté jour.

de CO₂ dû à la photodissociation J5 ne change quasiment pas. On remarque qu’en plus de ces espèces reliées directement à CO₂ par les photodissociations, NH₃ est affecté par le changement de section efficace de CO₂. Dans la haute atmosphère, NH₃ est plus abondant lorsqu’on utilise $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$ que lorsqu’on utilise $\sigma_{\text{CO}_2}(300 \text{ K})$. En effet, la section efficace d’absorption du CO₂ à haute température étant plus élevée entre 170 et 230 nm, CO₂ absorbe plus de flux dans cette gamme de longueur d’onde qu’avec celle à température ambiante. Or, dans cette gamme de longueurs d’onde NH₃ est un absorbant majeur. Mais le flux incident restant inchangé, CO₂ absorbe plus de photons avec $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$ qu’avec $\sigma_{\text{CO}_2}(300 \text{ K})$. On dit que cette espèce écrante le flux incident. Par conséquent, NH₃ a moins de photons à absorber qu’auparavant. NH₃ est donc moins détruit lorsqu’on utilise $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$.

4.6 Section efficace d’absorption de H₂O

Lors de nos campagnes de mesure à BESSY, nous avons également mesuré la section efficace de H₂O entre 115 et 195 nm. L’exploitation de ces résultats n’est pas encore finie, mais nous présentons brièvement nos résultats temporaires.

Pour le moment nous avons considéré une température moyenne sur tout le parcours optique¹, au lieu de considérer cette température moyenne sur l’intervalle $[-x_0; x_0]$ comme on l’a fait pour CO₂. Considérer l’intégralité du parcours optique pour calculer la température moyenne donne pour cette température une valeur un peu plus basse qu’avec l’autre méthode (environ 50 K de différence). Nous allons très prochainement appliquer la mé-

1. Il s’agit de notre première méthode pour exploiter nos mesures, qui s’avère maintenant être obsolète. L’analyse des résultats de H₂O a été effectuée avant celle de CO₂.

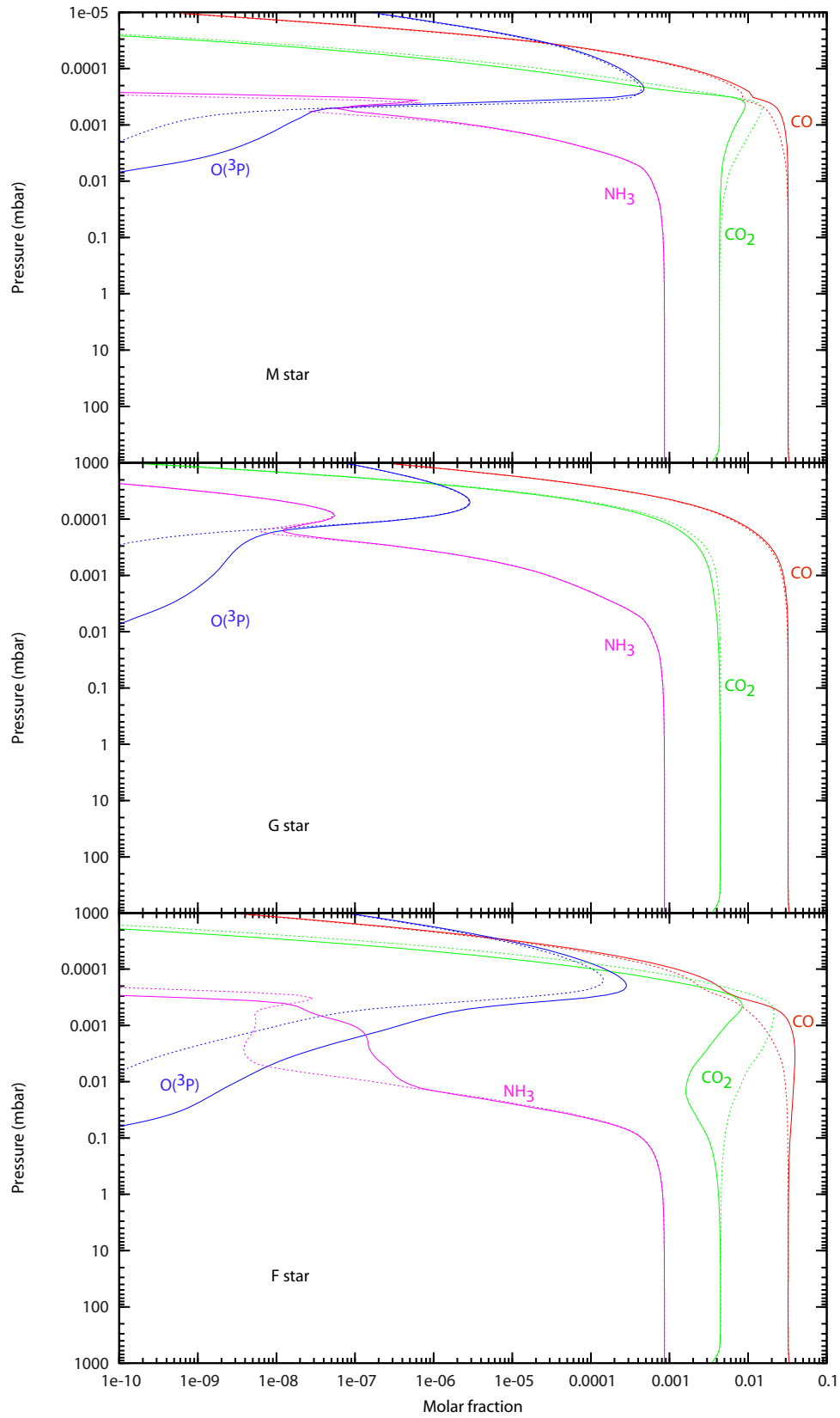


FIGURE 4.14 – Composition atmosphérique d’une planète du type de GJ 436b autour d’une étoile M (en haut), d’une étoile G (au milieu) et d’une étoile F (en bas). Le résultat obtenu avec $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$ (en trait plein) est superposé au résultat obtenu avec $\sigma_{\text{CO}_2}(300 \text{ K})$ (en pointillé).

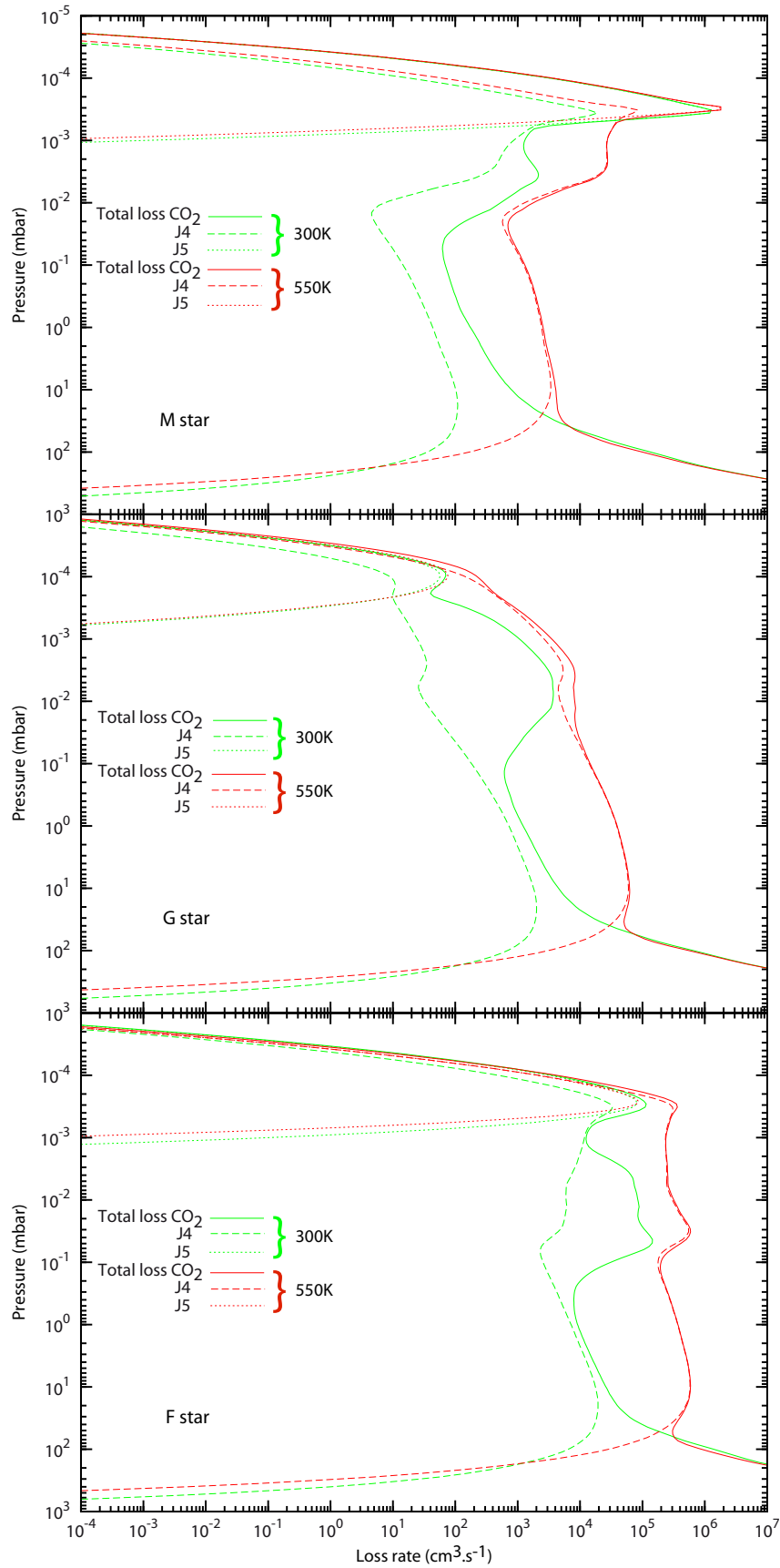


FIGURE 4.15 – Taux de perte du CO₂ avec $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$ (en rouge) et $\sigma_{\text{CO}_2}(300 \text{ K})$ (en vert) lorsque la planète du type GJ 436b est placée autour d'une étoile M (en haut), d'une étoile G (au milieu) et d'une étoile F (en bas).

thode décrite au paragraphe 4.3.1 pour exploiter les mesures de la section efficace de H_2O .

Nos mesures ont été faites avec une résolution de 0.1 nm, pour des températures moyennes de 300, 416 et 497 K. Nous voyons sur la figure 4.16 que nos mesures à température ambiante sont en accord avec les précédentes publications de Mota et al. (2005) et Yoshino et al. (1996a, 1997). En revanche, nous ne voyons pas de variation avec la

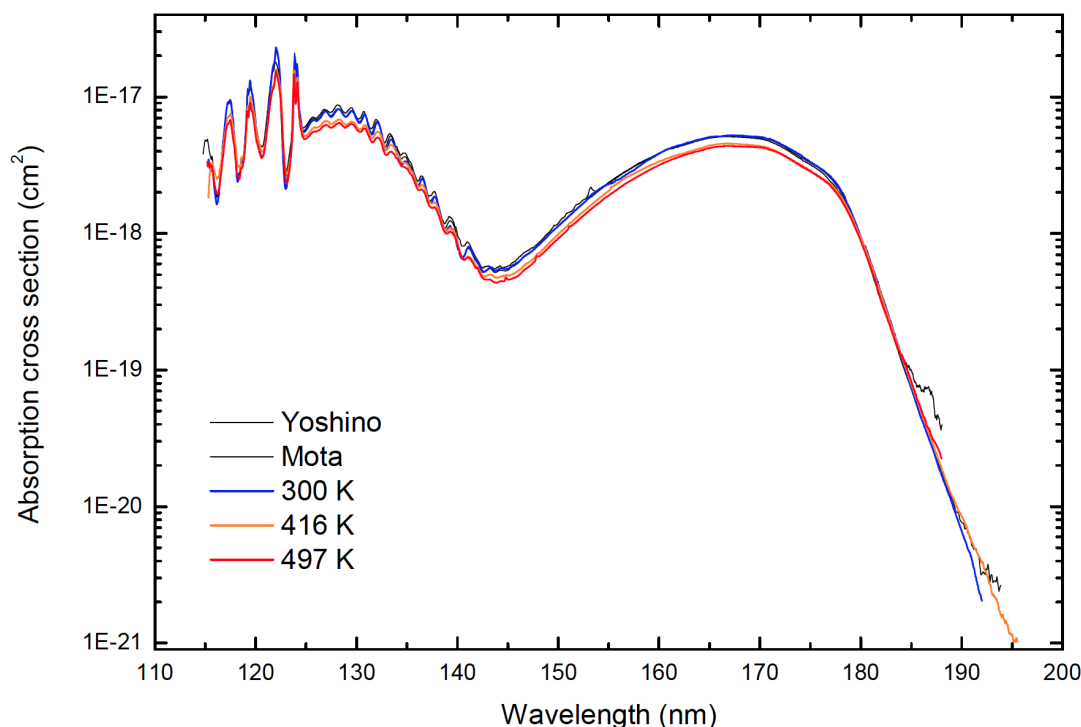


FIGURE 4.16 – Sections efficaces d'absorption de H_2O à température ambiante (bleu), à 416 K (orange) et à 497 K (rouge). Ces mesures sont comparées à de précédentes publications à température ambiante (Mota et al., 2005; Yoshino et al., 1996a, 1997) et nous voyons le très bon accord avec nos mesures à 300 K. Toutes nos mesures ont été effectuées avec une résolution de 0.1 nm.

température pour cette molécule. Nous supposons que nous ne sommes pas monté à des températures suffisamment chaudes pour avoir un effet sur la section efficace d'absorption. Nous souhaitons donc poursuivre l'acquisition de données concernant H_2O en montant en température.

4.7 Conclusion et perspectives

Nous avons mesuré la section efficace du dioxyde de carbone entre 115 et 200 nm à plusieurs températures allant de 410 à 550 K. Pour la gamme 195 - 230 nm, nous sommes montés jusqu'à 800 K. Nous avons confirmé de précédentes mesures montrant que la section efficace d'absorption du CO_2 augmente aux grandes longueurs d'onde à haute température. D'après ce résultat, nous pouvons nous attendre à ce que les sections efficaces d'absorption des autres molécules augmentent aussi en fonction de la longueur d'onde et de la température. Les photodissociations ayant un rôle important dans l'atmo-

sphère des exoplanètes chaudes (nous ne parlons pas ici d'exoplanètes très chaudes comme HD 209458b), il est important pour la modélisation de déterminer ces données.

Nous avons inclus cette nouvelle section efficace d'absorption du CO_2 dans notre modèle photochimique. Appliqué à HD 189733b, peu de différences sont visibles sur les abondances des espèces par rapport aux résultats obtenus avec la section efficace d'absorption à température ambiante, mais les taux de perte de CO_2 sont fortement affectés.

Nous avons fait la même étude avec une planète du type de GJ 436b, un Neptune Chaud tournant autour d'une étoile M et testé d'autres types d'étoiles (F et G). Nous avons regardé les changements induits par le changement de section efficace de CO_2 en fonction de ces différents types spectraux. L'étoile pour laquelle le changement est le plus flagrant est l'étoile F. Les espèces dont l'abondance est affectée par le changement de section efficace sont bien sûr CO_2 , CO et $\text{O}(^3\text{P})$. Ces espèces sont reliées directement à σ_{CO_2} puisque CO et $\text{O}(^3\text{P})$ sont les produits de la photodissociation de CO_2 . L'augmentation de σ_{CO_2} a également un impact sur NH_3 , bien que cette espèce ne soit pas liée à la photodissociation de CO_2 . NH_3 est plus abondant lorsqu'on utilise la section efficace d'absorption à haute température.

L'influence de la section efficace du CO_2 sur la composition atmosphérique des planètes du type de GJ 436b n'est qu'illustratif. En effet, la complexité de la photochimie résulte du fait que les espèces s'écrantent les unes les autres selon leurs abondances et selon leurs sections efficaces. Les photodissociations, qui résultent de la propagation du flux UV, induisent en retour des variations dans les abondances des espèces absorbantes, comme on l'a vu pour NH_3 . L'état stationnaire est donc le résultat d'un couplage complexe entre transfert UV et chimie. L'impact réel de la dépendance en température de $\sigma_{\text{CO}_2}(T)$ ne peut s'évaluer qu'en incorporant les dépendances en température de toutes les autres sections efficaces. Le fait que cette influence existe montre qu'il est nécessaire d'établir les dépendances en température de toutes les espèces susceptibles d'absorber le rayonnement UV. Ce travail sur le CO_2 n'est qu'un premier pas vers cet objectif. Cependant, nous pouvons nous attendre à ce que de nouvelles mesures pour différents composés puissent modifier les résultats du modèle photochimique.

Nous avons également mesuré la section efficace d'absorption de H_2O entre 115 et 195 nm pour des températures allant jusqu'à 497 K. La méthode utilisée pour exploiter les mesures de H_2O (température moyenne déterminée sur tout le trajet optique) est moins bonne que celle utilisée pour CO_2 (température moyenne déterminée sur un intervalle $[-x_0; x_0]$). Nous allons donc traiter à nouveau les données correspondant à H_2O et appliquer la même méthode que pour CO_2 .

Nous planifions de mesurer à nouveau σ_{CO_2} et $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ entre 115 et 200 nm, mais cette fois pour des températures plus élevées, allant jusqu'à 1000 K. Nous allons également étendre cette étude à d'autres composés atmosphériques importants (NH_3 , CH_4 , HCN, CO, H_2 , ...) et aussi C_4H_2 , qui a une forte influence sur la composition chimique de HD 189733b, comme nous avons pu le voir au paragraphe 3.7.2 du Chapitre 3.

High temperature measurements of VUV absorption cross sections of CO₂ and application to exoplanets

O. Venot^{1,2}, N. Fray³, Y. Bénilan³, M.-C. Gazeau³, E. Hébrard^{1,2}, G. Larcher³, M. Schwell³, M. Dobrijevic^{1,2}, and F. Selsis^{1,2}

¹ Univ. Bordeaux, LAB, UMR 5804, F-33270, Floirac, France
e-mail: venot@obs.u-bordeaux1.fr

² CNRS, LAB, UMR 5804, F-33270, Floirac, France

³ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR CNRS 7583, Universités Paris Est Créteil (UPEC) et Paris Diderot (UPD), Créteil, France

Received ;date; / Accepted ;date;

ABSTRACT

Context. UV absorption cross sections are essential to model photolysis in atmospheric models. Since the discovery of exoplanets, we have to deal with planets very different from what we find in our Solar System. Hot Neptunes and hot Jupiters are giant planets orbiting very close from their host star. Consequently the UV flux received by these planets is much more intense than Solar System giant planets and their atmospheric temperature is much higher, ranging from 400 to 2500 K.

Aims. To model correctly the photochemistry that occurs in these highly irradiated atmospheres, one need to use absorption cross sections at high temperature. These data are currently missing for wavelengths lower than 200 nm. Because of this unexplored range of temperatures and wavelengths, we decided to measure the temperature dependance of absorption cross section of CO₂, which is an abundant absorbing species, and look at the influence of these new data on a photochemical model of exoplanets with hot atmospheres.

Methods. We performed these measurements in two steps. For the 115 - 200 nm range, we used synchrotron radiation as a tunable VUV light source. Then, we measured the 195 - 230 nm range using a deuterium lamp and a 1.5 m Jobin-Yvon spectrometer.

Results. In the range 115 - 200 nm, we measured the absorption spectra of CO₂ at 300, 410, 480 and 550 K. In the range 195 - 230 nm, we determined the absorption cross section of CO₂ at seven different temperatures, from 465 to 800 K. For $\lambda > 170$ nm, the wavelength dependance of $\ln(\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T) \times \frac{1}{Q_v(T)})$ can be parametrized with a linear law. Thus, we can interpolate $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$ at any temperature between 300 and 800 K. Using the absorption cross section of CO₂ at high temperature instead of the one at ambient temperature in the photochemical model of hot Jupiters and hot Neptunes changes the steady state abundances of NH₃, CO₂ and CO by one order of magnitude.

Conclusions. The absorption cross section of CO₂ is very sensitive to temperature, especially above 160 nm. Our new data affect the computed abundances of exoplanet atmosphere.

Key words. Molecular data – Planets and satellites: atmospheres – Methods: laboratory

1. Introduction

So far, more than 800 exoplanets have been confirmed. It has been discovered that a very large diversity of atmospheres exists, very different from what we find in our Solar System and what was expected from planetary evolution models. Most observed giant planets very close to their parent star, which have consequently very high atmospheric temperatures. They are called hot Jupiters and hot Neptunes. Photochemistry has an important influence on the atmospheric composition of these planets and occurs from the top of their atmosphere down to 100 mbar (Moses et al. 2011; Line et al. 2011; Venot et al. 2012). In this large pressure range, the temperature varies roughly from 400 to 2500 K. To model correctly the photochemistry of these planets, we need to use the absorption cross sections corresponding to these extreme temperatures. Although carbone dioxyde (CO₂) is a very important species in extrasolar giant planet atmospheres (Swain et al. 2009a,b), the dependence at high temperature of its cross section ($\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$) has never been measured in the 115 - 190 nm range.

Some high-temperature measurements have been performed in the past but only at a few wavelengths. For instance, Koshi

et al. (1991) measured the production of O(³P) in the photodissociation of CO₂ at 193 nm by using atomic resonance absorption spectroscopy behind reflected shock waves between 1500 and 2700 K. They saw that the production of oxygen atoms increases with the temperature. Before that, Generalov et al. (1963) measured $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$ behind a shock wave at temperatures up to 6300 K at 238 and 300 nm, and observed absorption up to 355 nm at 5000 K. These measurements, because of the technique employed, are limited to a narrow range of wavelengths and do not provide complete spectra. Nevertheless, they showed that the absorption of CO₂ increases at high temperature.

The first experiments dedicated to the determination of absorption cross sections of CO₂ at temperatures different than 298 K were motivated by Solar System planetary studies (Mars, Titan, Venus, primitive Earth). Lewis & Carver (1983) measured $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$ between 120 and 197 nm at 202 and 367 K. They observed an enhancement of $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$ for the longer wavelengths when the temperature increases. This trend was confirmed by Yoshino et al. (1996), who measured the absorption cross section of CO₂ at 195 and 295 K, between 118.7 and 175.5 nm. Parkinson et al. (2003) extended these measurements

up to 192.5 nm for 195 K and up to 200 nm for 295 K. They observed that the cross sections at 195 K were smaller than the ones at 295 K. Finally, still in the frame of Mars and Venus studies, Stark et al. (2007) explored lower wavelength range and measured $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$ between 106.1 and 118.7 nm at 295 and 195 K.

During the same period, Jensen et al. (1997) used a heated cell traversed by a tunable laser to measure the absorption cross section of CO₂ at high temperatures. They obtained spectra from 230 to 355 nm at 1523, 1818, 2073 and 2273 K. In the frame of combustion studies, Schulz et al. (2002) measured the absorption cross section in shock-heated CO₂ between 190 and 320 nm and for temperatures ranging from 900 to 3050 K. They fit the strong temperature dependence of $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$ with an empirical function. Oehlschlaeger et al. (2004) extended these data to higher temperatures (up to 4500 K). They measured the absorption of shock-heated carbon dioxide at four different laser wavelengths (216.5, 244, 266, and 306 nm). They also fit the variation of $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$ with a semi-empirical formula. Jeffries et al. (2005) showed that the temperature dependence of CO₂ absorption in the UV could be used to determine the gas temperature, making of this parameter a useful tool in combustion applications.

To our best knowledge, no measurements exist of the absorption cross section of CO₂ between 300 and 900 K, in the wavelength range useful for exoplanetary studies (<190 nm). Here we report measurements of this parameter at 300, 410, 480, 550 K between 115 and 200 nm as well as between 195 and 230 nm at seven temperatures values between 465 and 800 K. We determine a semi-empirical formula to fit the temperature dependence for wavelengths longer than 170 nm. Finally, we study the effect of these new data on the atmospheric composition predicted by a 1D photochemical model of hot exoplanet atmospheres.

2. Experimental Methods and Procedures

2.1. Measurements

We used gaseous CO₂ gas of 99.995% purity. Tunable VUV light between 115 and 200 nm is obtained from the synchrotron radiation facility BESSY in Berlin. Measurements in this spectral range were performed using a 3 m focal length normal incidence monochromator (NIM) equipped with a 600 lines/mm holographically ruled grating with a linear dispersion of 0.56 nm.mm⁻¹ and connected to a dipole magnet beamline (DIP12-1B)(Reichardt et al. 2001). We recorded spectra of CO₂ with a resolution of 0.05 nm. Wavelength calibration was obtained by using the set of measurements of Yoshino et al. (1996); Parkinson et al. (2003) and Stark et al. (2007) as a reference. The VUV radiation intensity was measured directly with a solar blind photomultiplier tube closed by a MgF₂ window (Electron Tubes Limited 9402B with caesium telluride photocathode) (see Fig.1). The entrance of the cell was also closed by a MgF₂ window. With this configuration, the absorption cell is a cylinder with an optical path length of 133 cm. The signal coming from the photomultiplier was recorded through a picoammeter (Keithley) using an integration time of 1s per point. We recorded three points per resolution interval.

To account for the steady decrease of the incident VUV light intensity, which is caused by the decay of BESSY's storage ring current, two "empty-cell" spectra were recorded just before and right after each CO₂ spectrum. A synthetic empty-cell spectrum was then interpolated by considering a linear decrease of the incident light intensity in accordance with the recorded ring current decrease during our experiment time (1/2 hour approximately). Comparing the spectra we have acquired at different

pressures, we estimate that this procedure leads to an uncertainty of 10% on the absorption cross section and that this error dominates over all other sources of errors.

Measurements in the 195 - 230 nm range were performed at the Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) in Créteil, France. We used a UV deuterium lamp and a 1.5 m Jobin-Yvon spectrometer. The experimental setup was the same than for the lower wavelength range (see Fig.1), except that the optical pathlength was 147 cm. In this spectral range, we recorded spectra with a resolution of 0.3 nm.

In both cases, an oven (Nabertherm) is used to heat the cell up to a temperature of 1400 K. The temperature of the oven was constant and measured continuously at three fixed point along the tube.

Gaseous carbon dioxide was introduced into the cell at the desired pressure, which was monitored by two MKS Baratron capacitance manometers (range 10⁻⁴ to 1 mbar and 1 to 1000 mbar). All spectra were taken for at least three different pressures in the 0.2-1000 mbar range to check the reproducibility of our measurements. Comparing all the spectra we have acquired, we restricted the influence of the stray light by selecting only spectra that were free from any saturated absorption, i.e. with transmission greater than 10%.

2.2. Temperature calibration

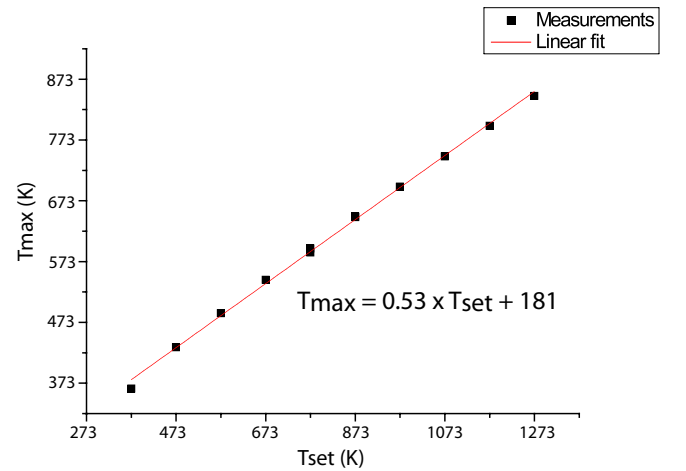


Fig. 2: Relation between the set temperature (T_{set}) and the temperature measured at the center of the oven (T_{max}).

Even if the temperature of the oven is controlled at three different points, the temperature distribution of the gas inside the cell is not homogeneous along the optical pathway. Moreover, the temperature set by the oven (T_{set}) does not correspond to the effective temperature of the gas (T_{gas}). We have calibrated the temperature of the gas in two steps. First, with a thermocouple type E, we measured the temperature at the center of the absorption cell, without gas. Figure 2 shows the relation between the set temperature and the temperature measured inside the cell, at the center, T_{max} . As we can see, for $T_{\text{set}}=1273$ K, the temperature at the center of the oven is only 856 K. We find that the maximum temperature in the cell is given by

$$T_{\text{max}} = 0.53 \times T_{\text{set}} + 181 \quad (1)$$

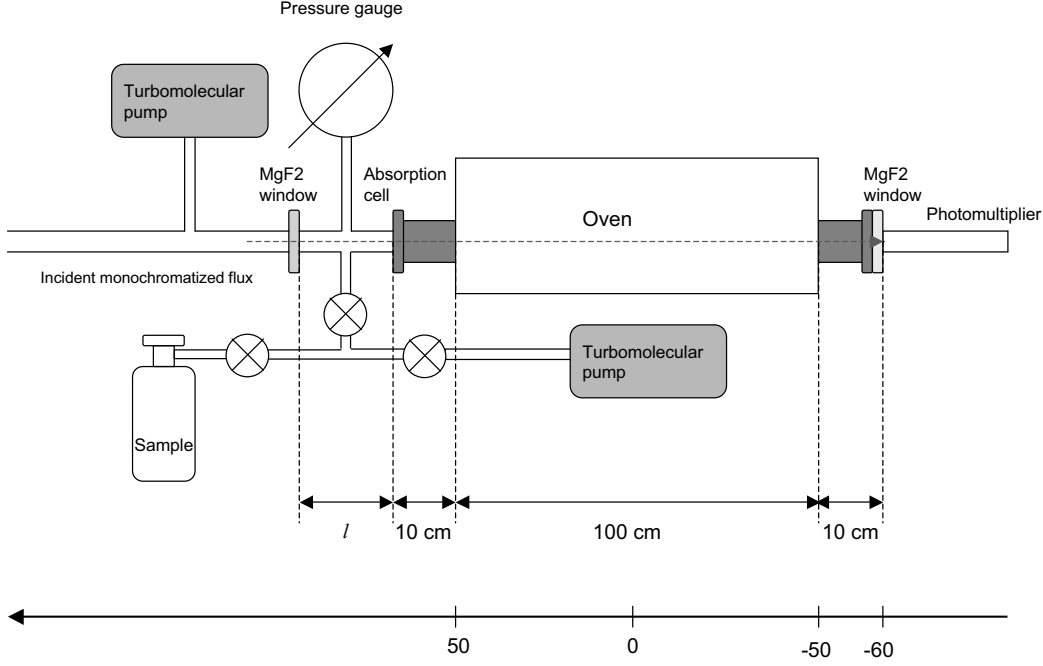


Fig. 1: Experimental setup used for measuring the ultraviolet absorption spectra at high temperatures. The length l changed during the different set of measurements. For the 115-200 nm experiments, $l = 13.3$ cm. For the 195-230 nm range, $l = 27.0$ cm. Finally, for the temperature calibration, $l = 20$ cm.

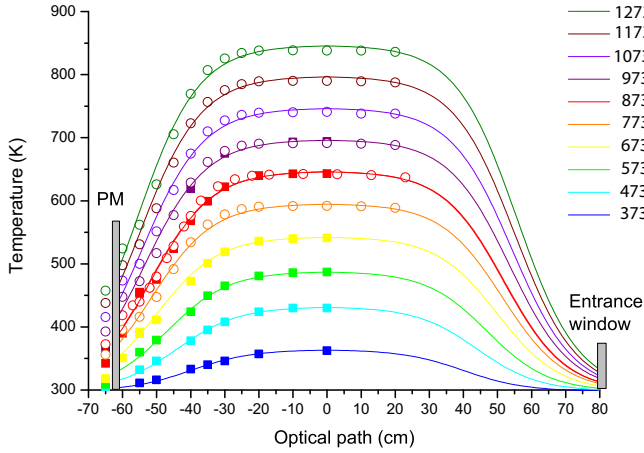


Fig. 3: Temperature gradient inside the cell. 0 cm is the middle of the oven, where the temperature is the highest (T_{max}).

Then, we measured the temperature gradient inside the absorption cell at different points in the cell (see Fig. 3). Fig. 3 further shows that there is a middle area where the temperature is relatively constant, and the temperature decreases towards the extremities of the absorption cell. The temperature in the cell,

$T_{gas}(x)$ can be modeled using a symetrised inverse exponential function with two limits:

$$T_{gas}(x) = T_{max} + \frac{T_{amb} - T_{max}}{1 + \exp(-\frac{|x| - |x_0|}{\Delta x})} \quad (2)$$

where T_{max} (K) is calculated from equation 1, and T_{amb} is the ambient temperature (298 K). x_0 (cm) and Δx (cm) are determined by minimizing the χ^2 function using the measured data. x_0 corresponds to the position where $T_{gas}(x_0) = (T_{amb} + T_{max})/2$. Fig. 4 shows the relation between x_0 and T_{set} . We find that x_0 is given by

$$x_0 = 25 \times \exp(-\frac{T_{set} - 273}{300}) - 56 \quad (3)$$

with x_0 in cm and T_{set} in Kelvin. As we can see on Fig. 4, $|x_0|$ varies by 30%, from 40 cm to 56 cm, in our temperature range. Δx is found to be constant for the whole temperature range and is equal to 9 cm.

2.3. Calculation of the absorption cross section

When the temperature is constant in the cell, absolute photoabsorption cross sections can be calculated using the

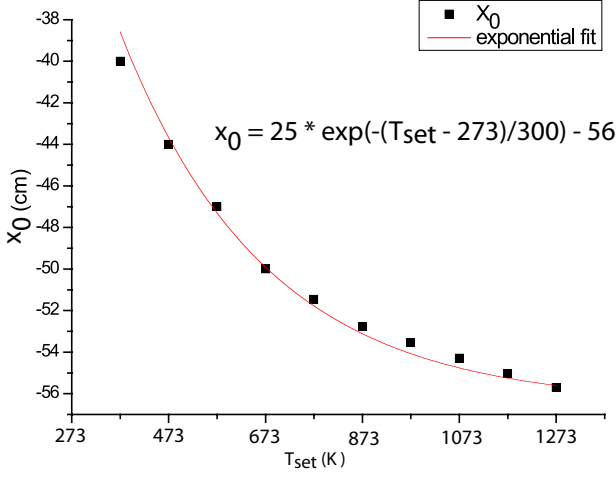


Fig. 4: Relation between x_0 and the order temperature, T_{set} .

Beer–Lambert law:

$$\sigma = \left(\frac{1}{nL} \right) \times \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (4)$$

where σ corresponds to the absorption cross section (cm²), I_0 is the light intensity transmitted with an empty cell, I is the light intensity transmitted through the gas sample, L is the absorption path length (cm) and n is the volume density of the gas (cm⁻³), following the relation: $P = nk_B T$, where T (K) and P (Pa) are respectively the temperature and the pressure of the sample and k_B the Boltzmann constant.

As explained in Sect. 2.2, in our experiments, the temperature is not constant along the optical pathway, so we can not use the formula 4 since the density depends on T . Consequently, the light transmitted through the cell should be integrated step by step along the optical pathway. And, the data should be inverted in order to retrieve the absorption cross sections. In order to simplify the problem, we consider a mean temperature T_{mean} for the gas along the pathway $-x_0$ to x_0 (Fig. 5). T_{mean} is calculated by integrating the formula 2 from $-x_0$ to x_0 and normalizing by $2x_0$. The portion of gas out of the range $[-x_0; x_0]$ is considered to be at ambient temperature. The mean temperature calculated is used to calculate the absorption cross section. For instance, with $T_{set} = 453$ K, the maximum temperature reached is in fact $T_{max} = 420$ K and, we determined an absorption cross section for a mean temperature $T_{mean} = (410 \pm 15)$ K.

In our case, the intensity I is due partly to the section at the ambient temperature and to the section at the mean temperature.

The absorbance of the portion of gas at ambient temperature is subtracted from the overall absorbance measured with the heated gas. We calculate the absorption cross section at the mean temperature with the formula :

$$\sigma(T_{mean}) = \frac{1}{n_{mean} \times L_{mean}} \times \left[\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) - \sigma(T_{amb}) \times n_{amb} \times L_{amb} \right] \quad (5)$$

where $\sigma(T_{amb})$ and $\sigma(T_{mean})$ (cm²) are the absorption cross sections respectively at ambient temperature (T_{amb}) and at the mean temperature of the gas (T_{mean}), n_{amb} and n_{mean} (cm⁻³) are the volume densities of the gas in the portion at T_{amb} and at T_{mean} , respectively. $L_{mean} = 2x_0$ and $L_{amb} = L - 2x_0$ (cm) are the portion of gas at T_{mean} and at T_{amb} , respectively. We validated a posteriori this approximation by comparing measured transmissions

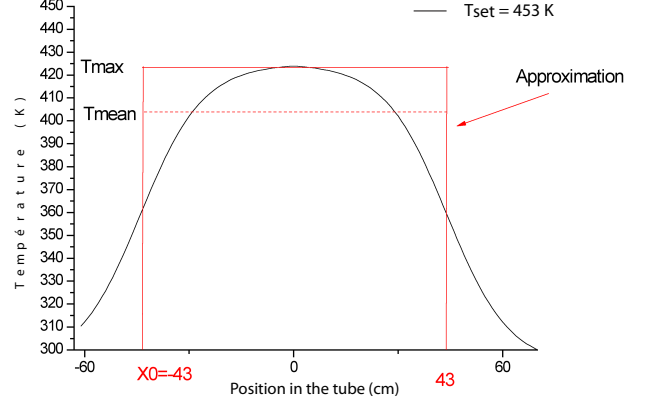


Fig. 5: Temperature inside the absorption cell for $T_{set} = 453$ K. The maximum temperature, T_{max} is 420 K and the mean temperature, T_{mean} is (410 ± 15) K. The portion of gas out of the range $[-x_0; x_0]$ is considered at ambient temperature.

at different temperatures and pressures, with the one obtained from the complete radiative transfer through the cell taking into account the temperature variation along the optical path and the temperature variation of the absorption cross section presented in the next section. Results are generally in agreement to better than one percent (see Fig. 6).

3. Results and Discussion

3.1. Photoabsorption cross section from 115 nm to 200 nm

Before heating the gas, we measured room temperature (300 K) spectra of CO₂, in order to calibrate and compare it with already published data (Yoshino et al. 1996; Parkinson et al. 2003; Stark et al. 2007). We are in good agreement with those measurements with a difference of less than a few percent for all wavelength. Our measurements at room temperature did not go up to 200 nm, so between 170 and 200 nm, we use the data of Parkinson et al. (2003).

Then, we measured $\sigma_{CO_2}(\lambda, T)$ at three different temperatures: 410 (± 15) K, 480 (± 25) K and 550 (± 30) K. We show these data on Fig. 7. Between 115 and 120 nm we see a change of the cross section which depends on the temperature. At 120 nm, the absorption cross section is ten times higher at 550 K than at 300 K and a 2.5 increase is observed at Ly α between the lower and the upper temperature. Slight differences up to 50% can be observed between 125 and 140 nm while, between 140 and 150 nm, differences are minor. Then, after 160 nm, we clearly observe large differences between the different temperatures. The slope of the cross section varies with the temperature. The higher the temperature is, the less steep is the slope. At 195 nm, there is a factor ~ 200 between $\sigma_{CO_2}(\lambda, 300$ K) and $\sigma_{CO_2}(\lambda, 550$ K).

3.2. Photoabsorption cross section from 195 nm to 230 nm

We measured $\sigma_{CO_2}(\lambda, T)$ at seven different temperatures: 465 (± 20) K, 510 (± 25) K, 560 (± 30) K, 610 (± 35) K, 655 (± 45) K, 750 (± 55) K and 800 (± 60) K. As for the cross section at

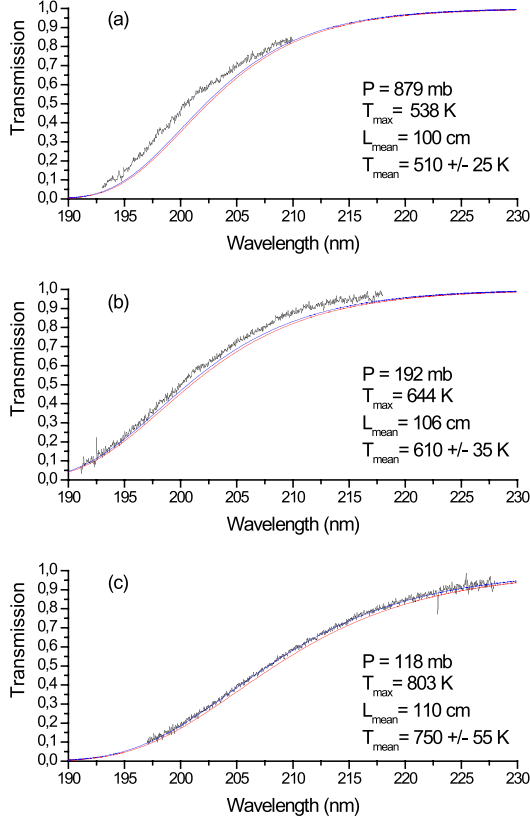


Fig. 6: Transmission of the flux as a function of the wavelength determined by the measurements (black lines) compared to the ones obtained from the complete radiative transfer through the cell taking into account the real temperature variation along the optical path (538 K (a), 644 K (b) and 803 K (c)) (red line) and the ones obtained when considering the mean temperature ($T_{\text{mean}} = 510$ K (a), 610 K (b) and 750 K (c)) (blue line).

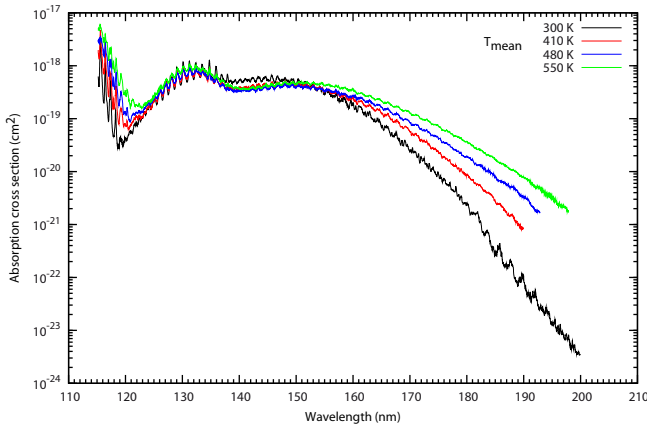


Fig. 7: Absorption cross section of CO₂ at $T_{\text{mean}} = 300$ K (black), 410 K (red), 480 K (green) and 550 K (blue) for wavelengths between 115 and 200 nm.

shorter wavelengths, we clearly see in this wavelength range the dependence with the temperature, and the increase of the cross section for high temperatures (Fig. 8). As we plotted on this figure the data obtained previously at shorter wavelengths, we see the good agreement between the two ranges. Specially, we see

that $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda < 200 \text{ nm}, 550 \text{ K})$ matches almost perfectly with $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda > 195 \text{ nm}, 560 \text{ K})$.

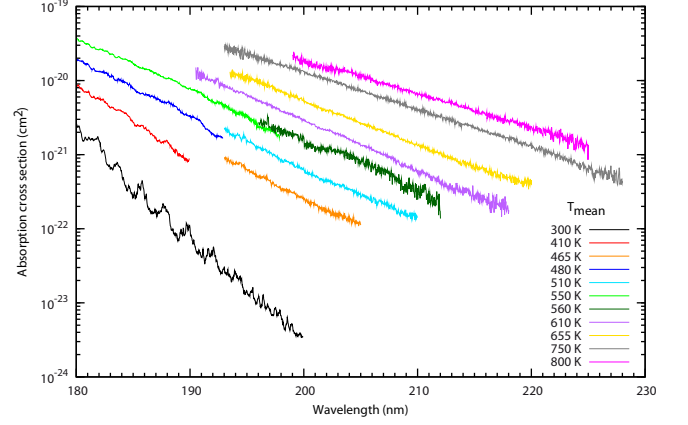


Fig. 8: Absorption cross section of CO₂ for wavelength longer than 195 nm at 465 K, 510 K, 560 K, at 610 K, 655 K, 750 K and 800 K, plotted with the cross section at ambient temperature (black) and the ones measured at shorter wavelengths and presented in Fig. 7 (300 K, 410 K, 480 K and 550 K).

3.3. Determination of an empirical law

For wavelength longer than 170 nm, we parametrize the variation of $\ln(\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T) \times \frac{1}{Q_v(T)})$ with a linear regression:

$$\ln\left(\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T) \times \frac{1}{Q_v(T)}\right) = a(T) + b(T) \times \lambda \quad (6)$$

with T in K and λ in nm and where $a(T) = -42.26 + (9593 \times 1.44/T)$, $b(T) = 4.82 \times 10^{-3} - 61.5 \times 1.44/T$, and $Q_v(T) = (1 - \exp(-667.4 \times 1.44/T))^{-2} \times (1 - \exp(-1388.2 \times 1.44/T))^{-1} \times (1 - \exp(-2449.1 \times 1.44/T))^{-1}$ is the partition function.

Figure 9 compares the absorption cross section obtained with this calculation to the measurements. We can see that the parametrization is very good.

In this wavelength region, measurements at ambient temperature have been obtained with high resolution (Cossart-Magos et al. 1992, 2005). The narrow bands that have been identified in this study, allow us to make the assumption that the continuum is made of the superposition of bands corresponding to transitions from high vibrational states of the electronic ground state to different vibrational states of the upper electronic state. If we suppose that at each wavelength we associate only one transition coming from a defined vibrational level having an effective energy, the cross sections which are proportional to the population of the lower level, should have a Boltzmann like temperature dependence ($\ln \sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T) \times Q_v(T) = -h\nu/k_B T + \text{Cste}$). So, the coefficients $a(T)$ and $b(T)$ plotted as a function of $hc/k_B T (= 1.44/T)$ should give a straight line, from which we could obtain the ground state frequency of the vibration mode involved in the electronic transition. Trying to used such model did not give a good parametrization of our data. Consequently, we choose to keep our parametrization given by equation 6 which has no physical meaning but simply allow us to parametrize our data with only four parameters. This simplify a lot the implementation of

the temperature dependency of the absorption cross sections in the radiative transfer codes.

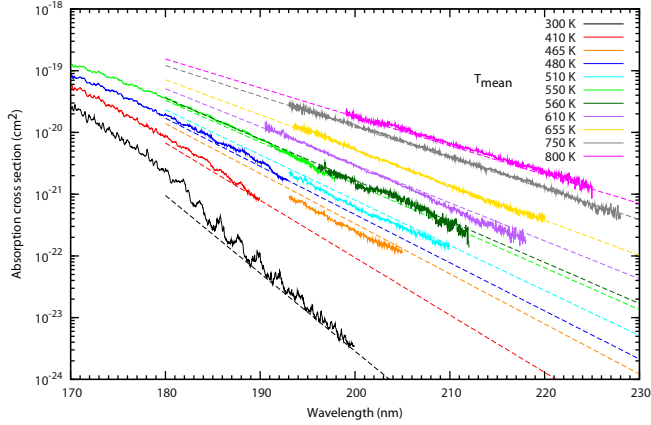


Fig. 9: Absorption cross section of CO₂ measured at different temperatures compared to the absorption cross section calculated with the equation 6 at the same temperatures using the same color coding.

Our results are not compatible with the data of Schulz et al. (2002). We used their formulation $\ln \sigma(\lambda, T) = a + b\lambda$, with the coefficients a and b given in their paper, to determine the absorption cross section of CO₂ for some temperatures in the range 900–3500 K. The absorption cross section calculated for $T = 940$ K falls in between our data for 655 K and 750 K. Also, the value found with their calculation for $T = 1160$ K is only slightly higher than our data at 800 K. This seems to indicate that there is a problem with the determination of the temperature in Schulz experiments. They may have overestimated the temperature in their measurements. An other possible problem in their measurement is that their background signal (I_0) are measured at ambient temperature. It could be underestimated due to thermal emission not taken into account when their samples are heated. This could lead to an underestimation of their absorbance, leading to too low absorption cross sections as compared to ours.

4. Application to exoplanets

We use the model described in Venot et al. (2012) to study the atmospheric composition of the hot Neptune GJ 436b, which orbits around a M-star. We choose this planet because the temperature of its upper atmosphere is quite isothermal and equal to ~ 500 K, which corresponds to the highest temperature for which we measured the cross section between 115 and 200 nm. This exoplanet has been discovered in 2004 by Butler et al. (2004). Its semi major axis is $a = 0.02887 (\pm 0.00095)$ AU and its mass is $M_{\text{sin}i} = 0.0737 (\pm 0.0052) M_J$ (Southworth 2010). We use the same temperature profile as Line et al. (2011). Elemental abundances of the atmosphere of this planet are highly uncertain (Stevenson et al. 2010; Madhusudhan & Seager 2011). This allows us to suppose a high enrichment of its atmosphere in our simulation. We took solar abundances $\times 100$ (Grevesse & Sauval 1998) and consequently obtain a high abundance of CO₂.

To model the UV irradiance, as the flux of GJ 436 has not been measured, from 115 to 900 nm we use the UV flux of GJ 644, a M3V star which can be a proxy of GJ 436 (Segura et al. 2005) and from 1 to 114 nm, we used the solar flux (scaled in both cases by the radius and the effective temperature of

GJ 436b). First, we find the steady-state composition of its atmosphere using absorption cross sections available in the literature, which means at ambient temperature. Then, we replace the “ambient cross section” of CO₂ by the one measured at 550 K (between 115 and 200 nm). For wavelengths between 200 and 230 nm, we use the equation 6 to determine $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$. As we see on Fig. 10 (on the top), changing the absorption cross section of CO₂ has consequences on the abundances of some species. At 5×10^{-4} mbar, with the ambient absorption cross section, CO₂ has an abundance of 1.5×10^{-2} , whereas with the “hot absorption cross section”, its abundance is only 0.82×10^{-2} , which corresponds to a lowering of 45%. O(³P), CO and NH₃ are also affected by the change of σ_{CO_2} at the same pressure.

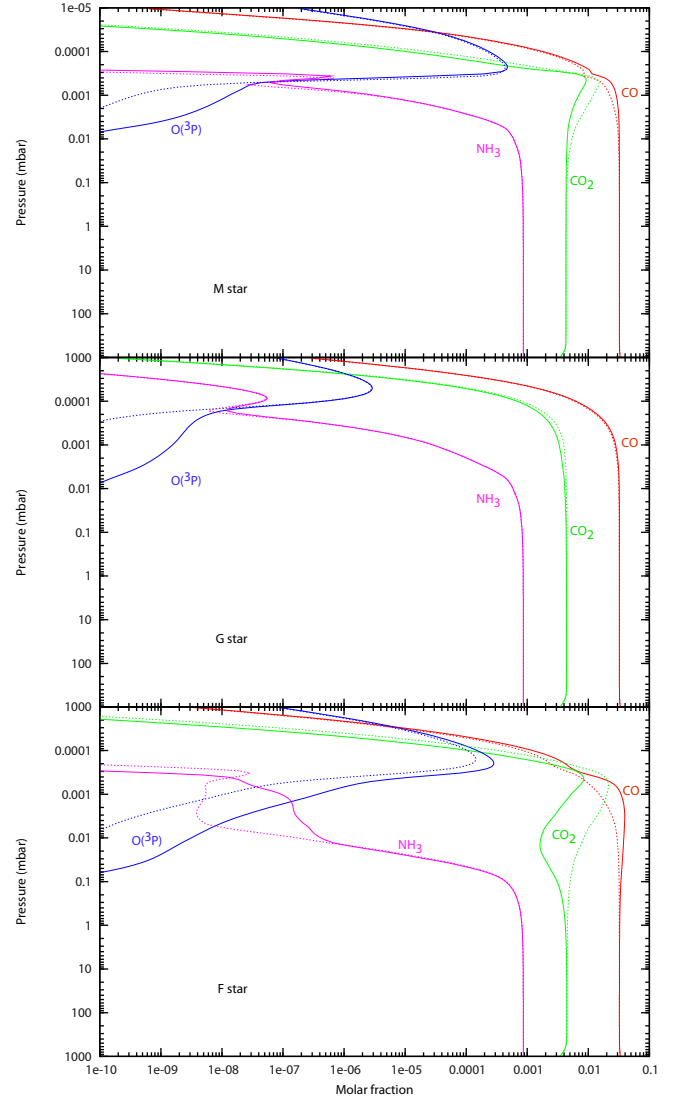


Fig. 10: Comparison of the atmospheric composition of GJ 436b using $\sigma_{\text{CO}_2}(300 \text{ K})$ (dotted line) and using $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$ (full line) when the planet orbits a M-star (top), a G-star (middle) and a F-star (bottom).

These differences are easily comprehensible. At high temperature, the absorption cross section of CO₂ is higher around 190 nm, so CO₂ absorbs more UV flux than with the ambient cross section. Consequently, CO₂ is more photolysed. The UV photons that are now absorbed by CO₂ were absorbed by NH₃

when using the ambient cross section. NH₃ absorbs now less UV photons, so is less destroyed. We see on Fig. 11 (on the top) that for pressures higher than 30 mbar, the total loss rate is not altered by the change of absorption cross section. For pressures lower than that, the total loss rate of CO₂ is ~ 10 times more important with $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$ than with the one at ambient temperature. The loss rate of a photolysis Jk corresponds to the loss of CO₂ because of this photolysis. It is given by

$$\frac{\partial n_{\text{CO}_2}}{\partial t} = -J_{\text{CO}_2}^k n_{\text{CO}_2} \quad (7)$$

where n_{CO_2} is the density of CO₂ (cm⁻³) and $J_{\text{CO}_2}^k$ is photodissociation rate of CO₂ by the photodissociation Jk :

$$J_{\text{CO}_2}^k(z) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{\text{CO}_2}(\lambda) F(\lambda, z) q_k(\lambda) d\lambda \quad (8)$$

where $[\lambda_1; \lambda_2]$ is the spectral range on which CO₂ absorbs the UV flux, $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda)$ the absorption cross section of CO₂ at the wavelength λ (cm²), $F(\lambda, z)$ the UV spectral irradiance at λ and the altitude z (cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹) and $q_k(\lambda)$ the quantum yield corresponding to the photodissociation Jk . The values used for $q_4(\lambda)$ and $q_5(\lambda)$ come from Huebner et al. (1992) and are presented in the Table 1.

quantum yield	values [wavelength range]
$q_4(\lambda)$	1 [167-227]
$q_5(\lambda)$	variable [50-107] ; 1 [108-166]

Table 1: Quantum yields

Between 10 and 5×10^{-4} mbar the loss rate of the photolysis process



is approximatively equal to the total loss rate when we use $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$, whereas it is far to be the case with $\sigma_{\text{CO}_2}(300 \text{ K})$. Indeed, between 10^{-3} et 10 mbar, the loss rate of $J4$ increases by a factor 10-100 when we use $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$.

Around 5×10^{-4} mbar, with $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$ the photodissociation process



is about 10 times less efficient in destroying CO₂ than with $\sigma_{\text{CO}_2}(300 \text{ K})$. Nevertheless, we do not see any change in the abundance of O(¹D). In both cases, we see a peak of destruction of CO₂ around 3×10^{-4} mbar.

In order to enhance the influence of the absorption cross section change, we decided to change the spectral irradiance and study how much the atmosphere of a GJ 436b-like planet was sensible to this flux. First, we chose to use the solar flux. In our simulation, we moved back this planet, so the total luminosity received by the planet is the same than with the M-star. The distance between the G-star and a GJ 436b-like planet is 0.762508 AU. Fig. 12 compares the flux received on the top of the atmosphere of a GJ 436b-like planet with the G-star and the M-star. We see on Fig. 10 that the difference of composition between the two models is less important than with the M-star, which is quite

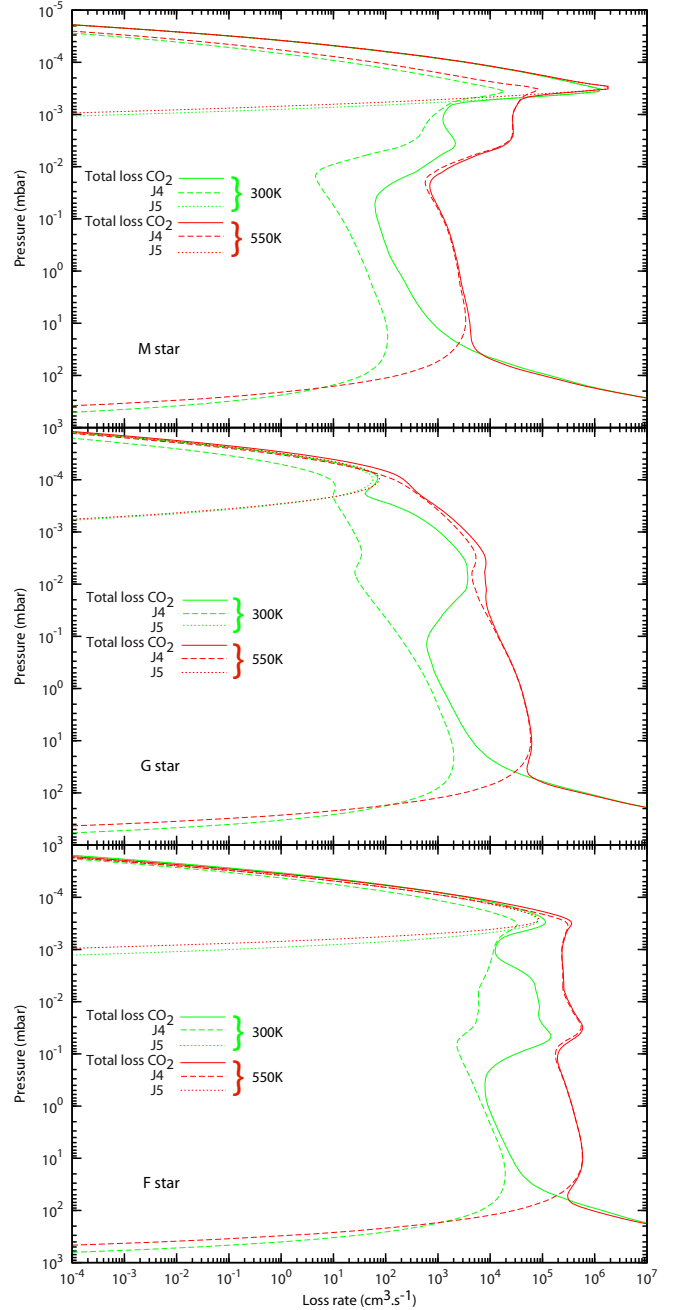


Fig. 11: Total loss rate and photodissociation rates of CO₂ when using $\sigma_{\text{CO}_2}(300 \text{ K})$ (green) compared to the ones when using $\sigma_{\text{CO}_2}(550 \text{ K})$ (red) in the atmosphere of GJ 436b when the planet orbits a M-star (top), a G-star (middle) and a F-star (bottom).

normal as the flux received by the planet before 200 nm is lower than with the M-star.

Nevertheless, we see a difference if we look at the loss rate of CO₂ (Fig. 11). As in the case of the M-star, the total loss rate of CO₂ is enhanced when we use the high temperature cross section, as well as the photodissociation rate of $J4$, which is equal to the total loss rate from 20 mbar to the top of the modeled atmosphere.

Finally, we decided to use a F-star, HD 128167 as a proxy, which has a VUV flux much more important (we took it from Segura et al. 2003). This time, again to keep the same total luminosity, we place the GJ 436b-like planet at 1.45029 AU from the

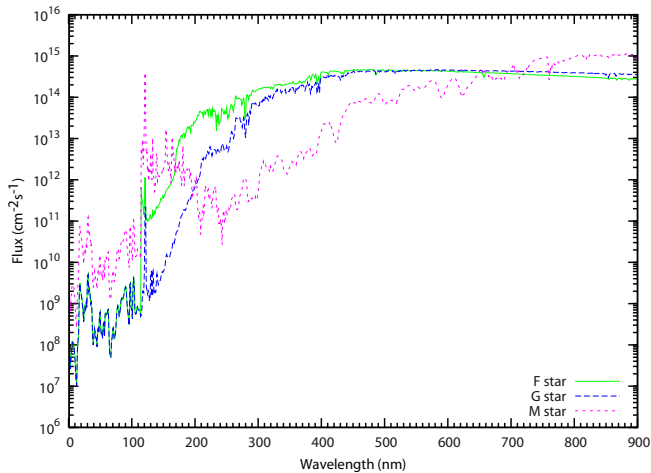


Fig. 12: UV flux received on the top of the atmosphere of a GJ 436b-like planet with the M-star (dotted line pink), G-star (dashed line blue) and F-star (full line green).

star. The flux received on the top of the atmosphere of GJ 436b-like planet with this star is also shown on Fig. 12. As we see on Fig. 10, the influence of the absorption cross section of CO₂ is much more significant in this case. At 0.01 mbar, CO₂ is nearly 8 times less abundant with the high temperature cross section than with the ambient temperature one. Consequently, as CO₂ absorbs more photons NH₃ is less destroyed and is 40 times more abundant than with $\sigma_{\text{CO}_2}(300 \text{ K})$. Since the VUV flux is more important with the F-star than with the two previous cases, we observe on Fig. 11 that the total loss rate of CO₂ is approximately twice more important than for the G-star case in the whole atmosphere. The total loss rate of CO₂ in the F-star case is roughly twice higher than in the M-star case in all the atmosphere, except for pressures around 10^{-3} mbar, where it is more than three times lower. As the two other cases, we observe that with the high temperature cross section, the photodissociation rate of P4 is much more important.

5. Conclusion

We measured for the first time absorption cross section of carbon dioxide at high temperatures, in the range 115–200 nm with a resolution of 0.05 nm and in the range 195 to 230 nm with a resolution of 0.3 nm. Between 115 and 200 nm, we measured $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$ at four temperatures: 300, 410, 480 and 550 K. For longer wavelengths, we made measurements at the following temperatures: 465, 510, 560, 610, 655, 750 and 800 K. For $\lambda > 160$ nm, we clearly see the absorption cross section increasing with the temperature. Thanks to the quasi linear variation of $\ln(\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T) \times \frac{1}{Q_v(T)})$ after 170 nm, we parametrize the variation of $\ln(\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T) \times \frac{1}{Q_v(T)})$ with a linear regression, which allows us to calculate $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$ at any temperature in the range 170–230 nm. As we show for GJ 436b, these new data have a considerable influence on the loss rate of CO₂, and on the atmospheric composition of exoplanets that possess high atmospheric temperatures. Placing a hot Neptune around different stars (M, G and F), we find that F-star is the star for which the change of absorption cross section has the most influence. This information is important to model other planets, like HD 221287b (Naef et al. 2007), HD 31253b (Meschiari et al. 2011) or HD 153950b (Moutou et al. 2009) which are orbiting F-stars around 1.26 AU, so receive approximatively the

same UV fluxes as in our simulations.

To model hot exoplanets, we recommend to use cross sections relevant to the atmospheric temperature when available, or at least, as close as possible. Carbon dioxide is not the only absorbing species of exoplanet atmospheres. The influence of the absorption cross section of CO₂ on the atmospheric composition of GJ 436b is only illustrative because the photochemistry results from the fact that species shield each other according to their abundances and their cross section. The real impact of the temperature dependence of $\sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$ can be evaluated only by taking into account the temperature dependence of all the other cross sections. Here, we simply show that it is necessary to establish this dependence for all species that absorb UV radiation. This work on CO₂ is a first step towards this goal. Because Venot et al. (2012) shows that NH₃ is an important absorber around 200 nm and that it absorbs UV flux very deep in the atmosphere (in pressure regions that can be probed with observations), we plan to measure the absorption cross section of this molecule at temperatures higher than 300 K. Finally, a lot of work remains to be done in this area which is essential for the photochemical modeling of hot exoplanets atmosphere, whether terrestrial or gaseous.

Acknowledgements. The authors wish to thank Gerd Reichard and Peter Baumgärtel for their excellent assistance during the synchrotron radiation beam time periods. We acknowledge the financial support of the European Commission Programme “Access to Research Infrastructures” for providing access to the synchrotron facility BESSY in Berlin. We also acknowledge the financial support of the program PIR EPOV and of the European Cooperation in Science and Technology - Chemistry and Molecular Sciences and Technologies (COST-CMST). O. V., F. S. and E. H. acknowledge support from the European Research Council (ERC Grant 209622: E3ARTHs).

References

- Butler, R., Vogt, S., Marcy, G., et al. 2004, *The Astrophysical Journal*, 617, 580
- Cossart-Magos, C., Launay, F., & Parkin, J. 1992, *Molecular Physics*, 75, 835
- Cossart-Magos, C., Launay, F., & Parkin, J. 2005, *Molecular Physics*, 103, 629
- Generalov, N., Losev, S., & Maksimenko, V. 1963, *Optics and Spectroscopy*, 15, 12
- Grevesse, N. & Sauval, A. 1998, *Space Science Reviews*, 85, 161
- Huebner, W., Keady, J., & Lyon, S. 1992, *Solar photo rates for planetary atmospheres and atmospheric pollutants* (Kluwer Academic Pub)
- Jeffries, J., Schulz, C., Mattison, D., et al. 2005, *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, 1591
- Jensen, R., Guettler, R., & Lyman, J. 1997, *Chemical physics letters*, 277, 356
- Koshi, M., Yoshimura, M., & Matsui, H. 1991, *Chemical Physics Letters*, 176, 519
- Lewis, B. & Carver, J. 1983, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 30, 297
- Line, M., Vasisht, G., Chen, P., Angerhausen, D., & Yung, Y. 2011, *The Astrophysical Journal*, 738, 32
- Madhusudhan, N. & Seager, S. 2011, *The Astrophysical Journal*, 729, 41
- Meschiari, S., Laughlin, G., Vogt, S., et al. 2011, *The Astrophysical Journal*, 727, 117
- Moses, J., Visscher, C., Fortney, J., et al. 2011, *The Astrophysical Journal*, 737, 15
- Moutou, C., Mayor, M., Lo Curto, G., et al. 2009, *Astronomy & Astrophysics*, 496, 513
- Naef, D., Mayor, M., Benz, W., et al. 2007, *Astronomy & Astrophysics*, 470, 721
- Oehlschlaeger, M., Davidson, D., Jeffries, J., & Hanson, R. 2004, *Chemical physics letters*, 399, 490
- Parkinson, W. H., Rufus, J., & Yoshino, K. 2003, *Chemical Physics*, 290, 251
- Reichardt, G., Noll, T., Packer, I., et al. 2001, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* 467–468, 458
- Schulz, C., Koch, J., Davidson, D., Jeffries, J., & Hanson, R. 2002, *Chemical Physics Letters*, 355, 82
- Segura, A., Kasting, J., Meadows, V., et al. 2005, *Astrobiology*, 5, 706
- Segura, A., Krelove, K., Kasting, J., et al. 2003, *Astrobiology*, 3, 689
- Southworth, J. 2010, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*
- Stark, G., Yoshino, K., Smith, P. L., & Ito, K. 2007, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 103, 67

- Stevenson, K., Harrington, J., Nymeyer, S., et al. 2010, *Nature*, 464, 1161
- Swain, M., Tinetti, G., Vasisht, G., et al. 2009a, *The Astrophysical Journal*, 704, 1616
- Swain, M., Vasisht, G., Tinetti, G., et al. 2009b, *The Astrophysical Journal Letters*, 690, L114
- Venot, O., Hébrard, E., Agundez, M., et al. 2012, *Astronomy & Astrophysics*, 546, A43
- Yoshino, K., Esmond, J. R., Sun, Y., et al. 1996, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 55, 53

Chapitre 5

Circulation horizontale dans HD 209458b

On a vu dans le Chapitre 3 qu'à cause de la proximité à leur étoile, une photochimie très intense se déroule dans l'atmosphère des Jupiters Chauds, pouvant atteindre des couches très profondes (jusqu'à 1 mbar de pression). On a également vu que le mélange vertical tendait à homogénéiser l'atmosphère en transportant le matériel des couches profondes et chaudes de l'atmosphère, vers les couches plus hautes et plus froides, où la chimie est plus lente. Ces deux processus maintiennent la zone de l'atmosphère sondée par les observations (entre 1 et 0.01 mbar) hors équilibre.

Les Jupiters Chauds ayant une faible distance orbitale sont en rotation synchrone avec leur étoile (Guillot et al., 1996) et reçoivent, par conséquent, la lumière stellaire sur un seul hémisphère. Sans vent dans l'atmosphère de ces planètes, il y aurait un très fort contraste de température entre le côté jour et le côté nuit. Mais les Modèles de Circulation Générale (GCM) prédisent la présence de forts vents horizontaux, dont la vitesse peut atteindre quelques km.s^{-1} . Avec de tel vents, il y a une redistribution efficace de l'énergie du côté jour vers le côté nuit (Guillot and Showman, 2002; Cho et al., 2003, 2008; Cooper and Showman, 2005; Showman et al., 2008, 2009; Menou and Rauscher, 2009; Heng et al., 2011; Miller-Ricci Kempton and Rauscher, 2012). Des preuves en ont été obtenues observationnellement. Knutson et al. (2007b) ont mesuré le contraste de température entre le côté jour et le côté nuit par la courbe de phase IR ainsi que le décalage du point chaud par rapport au point substellaire. Récemment, dans le spectre en transmission de HD 209458b, Snellen et al. (2010) ont mesuré un décalage vers le bleu de 2 km.s^{-1} des bandes d'absorption du monoxyde de carbone. Ces résultats ont été interprétés comme la signature de vents allant du côté jour vers le côté nuit dans la zone 0.01-0.1 mbar.

De la même manière que le transport vertical a une influence sur la composition chimique de l'atmosphère d'une planète, ces vents horizontaux peuvent avoir un impact sur la distribution des constituants atmosphériques. Une des questions majeures concernant les spectres observationnels des Jupiters Chauds, est de savoir si les deux limbes atmosphériques dont on sonde la composition lors du transit primaire ont la même composition chimique. Si ce n'est pas le cas, leurs signatures spectrales sont mélangées ce qui complique leur compréhension et rend difficile le fait de retrouver les abondances des composés.

Dans ce chapitre, nous étudions les effets thermiques dus à la circulation sur la composition atmosphérique de HD 209458b. Nous n'avons pas pris en compte l'advection des

espèces. Nous avons considéré une colonne atmosphérique avec un éclaircissement qui varie périodiquement de façon à reproduire une circulation uniforme de cette colonne d'ouest en est. Nous avons utilisé un modèle de transfert radiatif pour calculer le profil thermique longitudinal de l'atmosphère. Celui-ci évolue et est calculé à différents niveaux de pression. Ces profils sont ensuite utilisés pour calculer l'évolution de la composition chimique du gaz qui circule le long de l'équateur à différents niveaux de pression. La suite de ce chapitre est un résumé de l'article Agúndez et al. (2012), présenté à la fin du chapitre.

5.1 Profils thermiques

Nous avons utilisé le modèle radiatif de Iro et al. (2005), considérant une planète en rotation synchrone avec son étoile. Le rayon et la masse de HD 209458b sont respectivement $1.38 R_J$ et $0.714 M_J$ (Southworth, 2010). L'atmosphère est considérée comme un corps solide tournant par rapport à la planète avec une vitesse linéaire à l'équateur de 1 km.s^{-1} à 1 bar, ce qui imite un vent uniforme. L'évolution du profil de température vertical est donnée par

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\langle m \rangle}{C_p} \left(\frac{dF}{dp} \right) \quad (5.1)$$

où T est la température, t est le temps, $\langle m \rangle$ est le poids moléculaire moyen, C_p est la chaleur spécifique, F est le flux radiatif net et p est la pression. Le flux stellaire incident est modélisé avec un spectre synthétique généré par le programme ATLAS¹, en considérant un rayon stellaire de $1.2 R_\odot$ (Mazeh et al., 2000) et une distance orbitale de 0.047 AU (Southworth, 2010). Dans le modèle, l'atmosphère, allant de 100 à 10^{-6} bar, est divisée en 45 couches. Pour les conditions initiales, nous prenons le profil vertical de température calculé à l'équilibre radiatif pour des conditions d'insolation moyennes. La structure thermique de l'atmosphère (en fonction de la longitude et de l'altitude) est ensuite déterminée en intégrant l'équation 5.1 sur plusieurs cycles de rotation jusqu'à ce que la température atteigne un état périodique à chaque niveau.

L'inertie thermique de l'atmosphère, c'est-à-dire sa capacité à ne pas changer de température malgré la perturbation liée au changement de flux stellaire incident, est due à la fois à la capacité calorifique de l'atmosphère ($\rho \times c_p$) et au temps de refroidissement radiatif qui dépend de l'opacité. A cause de cette inertie thermique qui augmente avec la profondeur, on observe que le maximum de température ne correspond pas au point substellaire, mais est décalé en longitude, d'une distance qui augmente avec la profondeur (figure 5.1). De même, le point le plus froid est décalé par rapport au point antistellaire. Les régions les plus froides se trouvent en fait juste à côté du limbe du matin. Le deuxième effet de l'inertie thermique est que le profil horizontal de température est vraiment différent en fonction du niveau de pression considéré. Pour des pressions plus grandes que 1 bar, la température reste à peu près uniforme, alors que pour les pressions inférieures, on observe d'importants contrastes de températures (jusqu'à 800 K).

1. ATLAS est un programme générant des spectres stellaires. Ces spectres sont disponibles à l'adresse <http://kurucz.harvard.edu/stars.html>

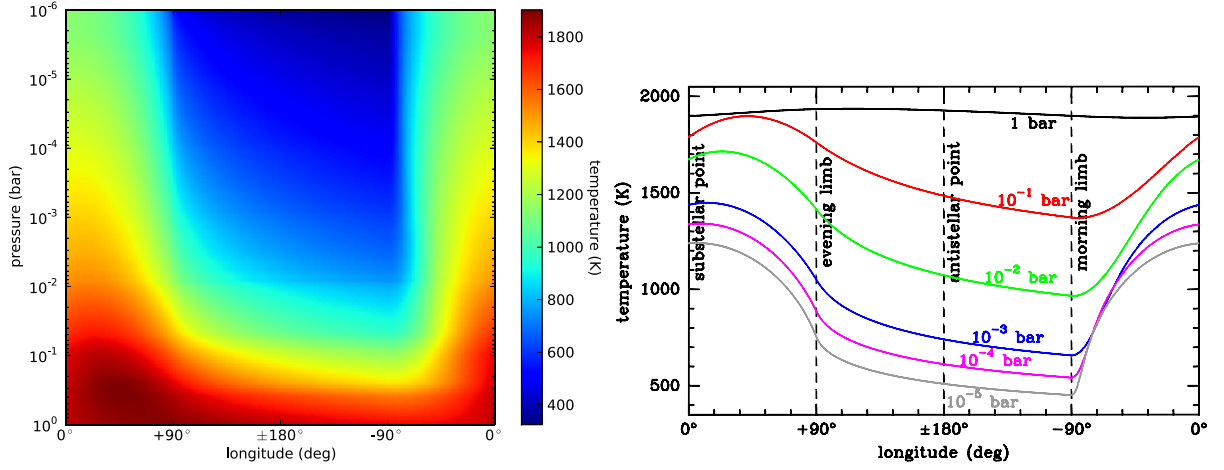


FIGURE 5.1 – Structure thermique de l’atmosphère de HD 209458b à l’équateur en fonction de la longitude et de la pression (à gauche) et en fonction de la longitude pour des niveaux de pression sélectionnés (à droite).

5.2 Modèle chimique

L’évolution de la composition chimique des différentes couches atmosphériques est calculée en résolvant l’équation de continuité pour chaque espèce. On a alors un système d’équations différentielles couplées de la forme :

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{1}{n}(P_i - L_i) \quad (5.2)$$

où y_i est la fraction molaire de l’espèce i , P_i et L_i sont les taux de production et de perte chimique de l’espèce i (en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) et n est la concentration totale de particules (en cm^{-3}). Le système d’équations chimiques est intégré, indépendamment de chaque couche pendant plusieurs cycles de rotation jusqu’à ce que l’abondance des principales espèces ait atteint un état périodique. L’intégration commence avec le profil vertical du point substellaire et avec une composition correspondant à l’équilibre thermochimique (calculée en minimisant l’énergie de Gibbs).

Le réseau chimique utilisé est la base C₀-C₂-N présentée dans le Chapitre 1 et utilisée dans le Chapitre 3. La photochimie est négligée car elle n’influence que très peu la composition chimique de HD 20948b. Comme les photodissociations ne sont pas prises en compte, les espèces excitées O(¹D) et N(²D) ne sont pas incluses, ni les réactions les impliquant. Contrairement à l’étude effectuée dans le Chapitre 3 et dans Venot et al. (2012), ici nous modélisons aussi le côté nuit de HD 209458b. Aussi, les températures minimales sont beaucoup plus froides et peuvent être plus faibles que 300 K, c’est-à-dire en dehors du domaine de validation du réseau cinétique. Pour ces basses températures, certains taux de réactions avaient des valeurs beaucoup trop grandes et ont dû être modifiés en accord avec la littérature pour obtenir des valeurs raisonnables. Il faut noter que l’impact de ces changements sur l’abondance des principales espèces est négligeable.

5.3 Résultats

5.3.1 Effet des vents horizontaux sur la chimie

Si l'atmosphère était à l'équilibre chimique partout, on verrait d'importantes différences de composition chimique entre le côté jour et le côté nuit en raison du fort contraste de température entre ces deux hémisphères. Le carbone par exemple, serait principalement sous forme de CO du côté jour et sous forme de CH_4 du côté nuit. On verrait alors ces différences au niveau des deux limbes (est et ouest), dont les signatures sont mélangées lors de la spectroscopie de transit.

Le vent horizontal a tendance à homogénéiser l'atmosphère ce qui a pour effet de produire d'importants écarts à l'équilibre chimique. Cet impact sur la composition chimique de HD 209458b peut être compris grâce au calcul des temps caractéristiques. D'une part, le temps caractéristique chimique des différentes transformations qui ont lieu lorsque le vent déplace le matériel du côté jour (chaud) au côté nuit (froid), et d'autre part le temps caractéristique dynamique provoqué par le vent. On peut alors identifier deux régimes. Dans les couches chaudes et denses de l'atmosphère, les temps caractéristiques chimiques sont courts et l'équilibre chimique est atteint (par exemple CH_4 à 1 bar sur la figure 5.2). Dans les couches plus hautes de l'atmosphère, où la pression et la température sont plus faibles, les temps caractéristiques chimiques deviennent plus longs que le temps dynamique. On observe alors un phénomène de trempe sur les abondances des espèces (par exemple CH_4 à 10^{-2} et 10^{-3} bar sur la figure 5.2). A ces altitudes, les espèces tendent à avoir une abondance uniforme en longitude, proche de l'équilibre chimique des régions les plus chaudes du côté jour. Pour les niveaux intermédiaires, les espèces ont des abondances proches de l'équilibre thermochimique du côté jour puisque la cinétique chimique est rapide. Du côté nuit où il fait froid, la cinétique chimique est plus lente, donc les abondances ne suivent pas l'équilibre thermodynamique. Les abondances ne sont pas vraiment trempées, mais la variation d'abondance est lissée par rapport à ce que prévoit l'équilibre thermodynamique (par exemple CH_4 à 10^{-1} bar sur la figure 5.2).

Chaque espèce ayant son propre temps caractéristique de formation et de destruction, le niveau de transition entre l'équilibre chimique et la trempe est situé à un niveau différent pour chaque espèce.

5.3.2 Transport horizontal vs transport vertical

Le modèle utilisé pour faire cette étude prend en compte uniquement le transport horizontal. Les abondances trouvées ne sont alors pas réalistes étant donné que le transport vertical a également une forte influence sur la composition chimique des Jupiters Chauds, comme on a pu le voir dans le Chapitre 3. Pour pouvoir étudier l'importance de la circulation horizontale, nous avons déterminé la composition chimique de HD 209458b avec notre modèle 1D en n'incluant que le transport vertical (modèle décrit dans le Chapitre 2). Les photodissociations n'ont pas été incluses, pour pouvoir comparer uniquement les effets des deux types de transport. Nous avons utilisé 4 profils thermiques verticaux, correspondant aux points substellaire et antistellaire et aux limbes soir et matin, présentés figure 5.3. Pour le profil de diffusion turbulente, nous avons pris celui moyenné sur le côté jour de Moses et al. (2011), utilisé également dans Venot et al. (2012) et dans le Chapitre 3.

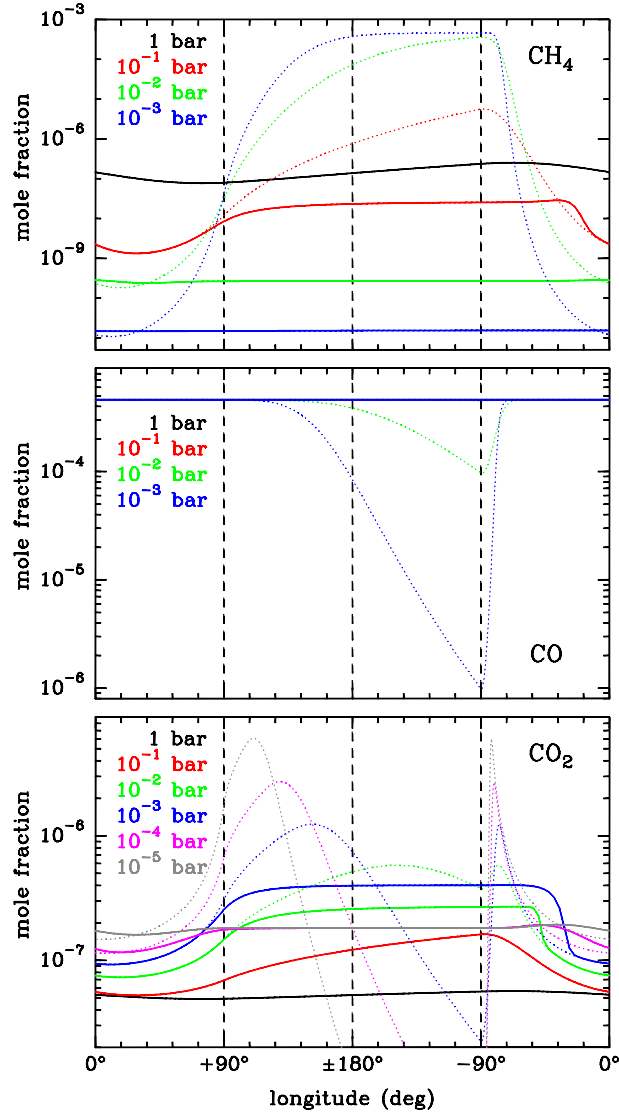


FIGURE 5.2 – Distributions équatoriales de l’abondance de CH_4 , CO et CO_2 en fonction de la longitude pour différents niveaux de pression, à l’équilibre thermochimique (pointillé) et calculées avec le modèle cinétique avec un vent zonal de 1 km.s^{-1} (trait plein)

On peut voir sur la figure 5.4 que les états stationnaires trouvés avec le modèle de circulation horizontale et celui incluant le transport vertical présentent tous d’importants écarts avec l’équilibre chimique, surtout dans les régions froides du côté nuit (par exemple CO et CH_4 au point antistellaire). Le modèle de vent horizontal prédit des abondances à peu près similaires pour les quatre points équatoriaux étudiés. Ces abondances sont proches de la composition à l’équilibre chimique du point substellaire. En revanche pour le modèle avec le transport vertical, les résultats sont différents. Les espèces sont trempées verticalement à leur abondance de l’équilibre chimique vers 1-0.01 bar (en fonction de la molécule). Comme les profils thermiques verticaux sont différents pour chaque point équatorial, le niveau de trempé varie et donc l’abondance de trempé aussi (par exemple CH_4 aux points substellaire et antistellaire).

Avec le vent horizontal, les espèces sont trempées horizontalement, alors qu’avec le transport vertical, les espèces sont trempées verticalement. Dans la réalité, ces deux effets

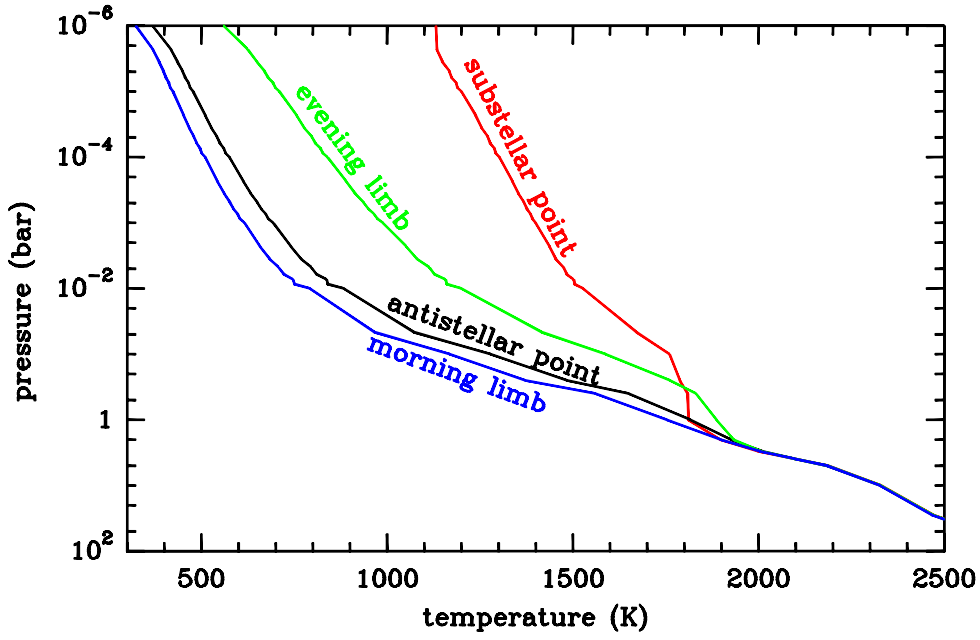


FIGURE 5.3 – Profils thermiques verticaux aux points substellaire et antistellaire et aux limbes soir et matin.

ne sont pas découplés et agissent en même temps dans l’atmosphère. La vraie composition chimique de l’atmosphère doit donc être située entre les deux cas extrêmes testés ici. Pour savoir si l’une des trempe domine l’autre, on peut calculer les temps caractéristiques dynamiques. Le temps dynamique horizontal, $\tau_{\text{dyn},h}$ est estimé par :

$$\tau_{\text{dyn},h} = \frac{\pi R_p}{u} \quad (5.3)$$

où R_p est le rayon de la planète et u est la vitesse du vent. Avec $u = 1 \text{ km.s}^{-1}$, nous obtenons $\tau_{\text{dyn},h} \sim 3 \times 10^5 \text{ s}$.

Le temps dynamique vertical, $\tau_{\text{dyn},v}$ est lui obtenu par :

$$\tau_{\text{dyn},v} = \frac{H^2}{K_{zz}} \quad (5.4)$$

où H est la hauteur d’échelle atmosphérique et K_{zz} est le coefficient de diffusion verticale. En prenant les valeurs de H et K_{zz} à 1 bar et 1 mbar ($H = 300 - 700 \text{ km}$, $K_{zz} = 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), on trouve que $\tau_{\text{dyn},v}$ est compris entre 10^4 et $5 \times 10^5 \text{ s}$.

Ces valeurs sont bien sûr seulement des estimations, étant donné que la vitesse horizontale pourrait être plus importante (jusqu’à 10 km.s^{-1}) et que la façon dont le coefficient de diffusion turbulente est calculé est assez controversée (voir Chapitre 2 paragraphe 2.4.2). Utiliser la hauteur d’échelle pour calculer le temps caractéristique dynamique est aussi assez discuté (Smith, 1998). En gardant en tête ces incertitudes, on peut simplement conclure de nos calculs que les temps caractéristiques dynamiques horizontal et vertical sont du même ordre de grandeur. Ainsi, dans l’atmosphère des Jupiters Chauds en rotation synchrone, les deux types de transport influencent la composition chimique. Dans certaines régions, la trempe horizontale peut dominer et dans d’autres régions, la trempe verticale est plus importante.

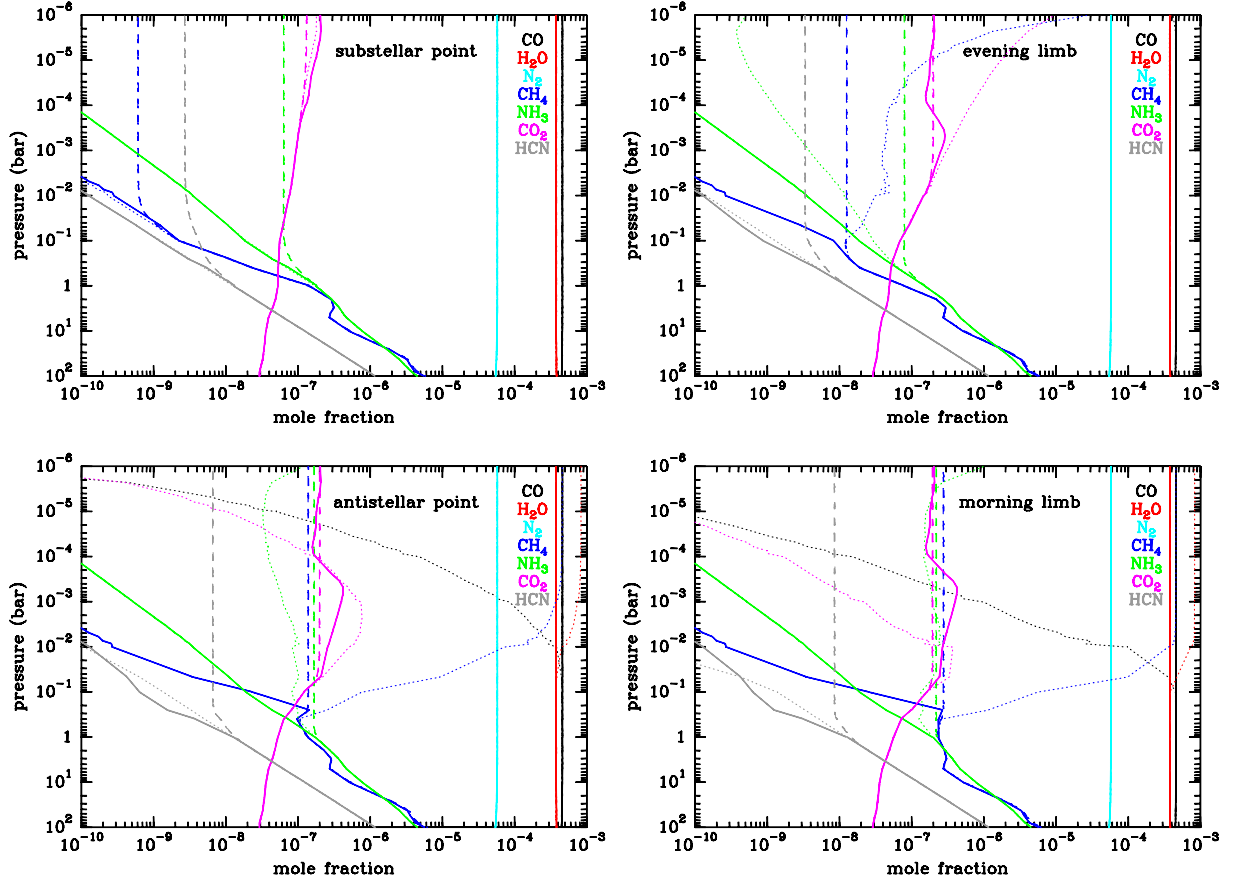


FIGURE 5.4 – Abondances verticales de CO, H₂O, N₂, CH₄, NH₃, CO₂ et HCN à quatre positions équatoriales : points substellaire et antistellaire et aux limbes soir et matin. Les résultats du modèle incluant la rotation horizontale (trait plein) sont comparés aux résultats du modèle avec le transport vertical (tirets) et à l'équilibre thermochimique (pointillés)

Avec le modèle de vent horizontal ou le modèle de transport vertical, CO, H₂O, N₂ et H₂ ont la même abondance quelles que soient l'altitude ou la longitude. En revanche, on voit sur la figure 5.5 que CH₄, NH₃, CO₂ et HCN ont des abondances différentes en fonction du modèle utilisé et aussi en fonction de la longitude. Notamment, on voit que les abondances aux limbes matin et soir sont différentes, ce qui peut avoir des conséquences sur l'interprétation des spectres en transmission. CH₄ est l'espèce qui présente la plus grosse variation entre les deux limbes.

5.4 Conclusion

Nous avons étudié pour la première fois l'influence du vent horizontal sur la composition chimique de l'atmosphère des Jupiters Chauds en rotation synchrone, et plus particulièrement HD 209458b. Nous avons trouvé que ce vent tend à homogénéiser la composition chimique de l'atmosphère en apportant du côté nuit, des abondances chimiques proches de celles du côté jour. Cette homogénéisation en longitude permet d'envisager l'interprétation de spectres en transit avec des modèles 1D, ce qui est rassurant pour les potentialités de EChO et du JWST. A noter toutefois que nous avons considéré les effets à une latitude donnée, l'équateur. Les différences entre hautes et basses latitudes

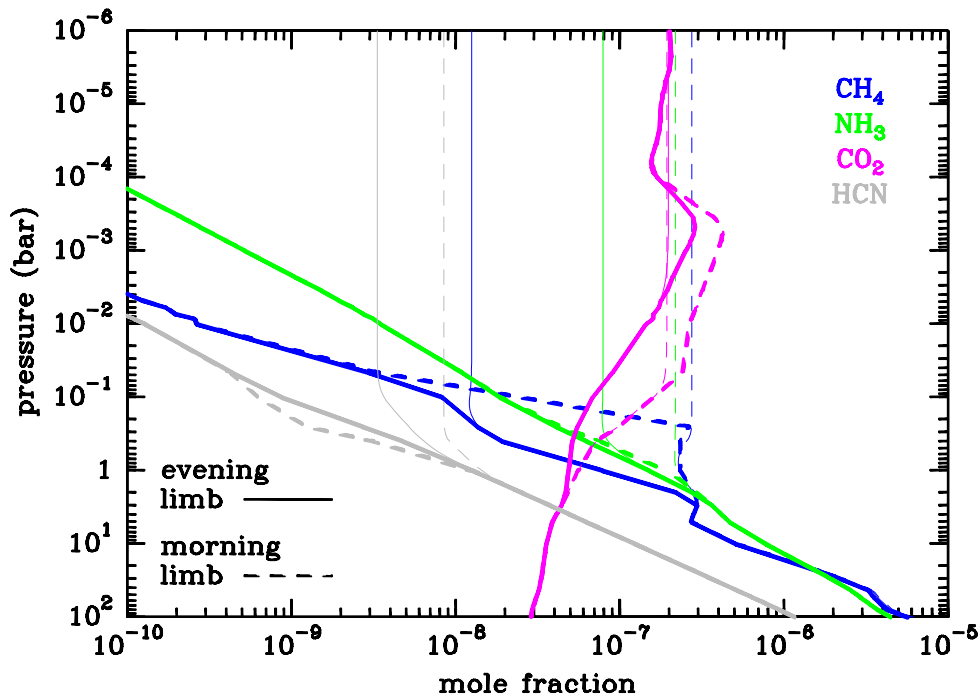


FIGURE 5.5 – Abondances verticales de CH_4 , NH_3 , CO_2 et HCN au limbe du soir (trait plein) et au limbe du matin (tirets), calculées avec le modèle avec le vent horizontal (trait épais) et avec le modèle avec le transport vertical (trait fin).

restent à étudier. Nous avons identifié en réalité deux régimes. Dans les hautes couches de l'atmosphère, à faible température, le temps caractéristique dynamique est beaucoup plus rapide que le temps chimique, donc les abondances des espèces sont trempées à leur valeur d'équilibre chimique de la longitude la plus chaude du côté jour. Dans les couches profondes de l'atmosphère, la température est plus chaude et quasi uniforme, donc les espèces restent à leur équilibre thermodynamique à toutes les longitudes. Entre ces deux régimes, on a un niveau de transition où le temps caractéristique chimique devient comparable au temps dynamique. Par conséquent, à cause du fort gradient de température entre le côté jour et le côté nuit, l'abondance d'une même espèce peut être très différente en fonction de la longitude.

En calculant les temps caractéristiques de transports vertical et horizontal, on a trouvé que les deux phénomènes pouvaient être en compétition dans l'atmosphère de HD 209458b. On peut alors avoir de la trempage horizontale et verticale. A cause de ces deux processus, on observe que l'abondance de certaines espèces comme CH_4 peut être assez différente entre les deux points équatoriaux opposés du terminateur, ce qui peut avoir des conséquences sur l'interprétation des spectres en transmission.

Idéalement, pour comprendre et connaître la composition de ces planètes, il faudrait coupler un modèle de circulation 3D avec un réseau cinétique robuste. Mais pour des raisons numériques, cela s'avère être assez complexe. Nous sommes pour l'instant obligés de nous contenter d'utiliser un modèle dynamique simple avec un réseau chimique robuste, comme nous l'avons fait dans cette étude, ou bien coupler un modèle de circulation 3D avec un réseau cinétique simple, comme l'on fait Cooper and Showman (2006). Dans le futur, nous améliorerons notre modèle, en ajoutant la photochimie et en couplant le transport vertical et horizontal. Inclure la photochimie ne pose pas de problème particulier, il faut

simplement modéliser les couches en descendant (et en négligeant la diffusion qui couple les couches). Pour ce qui est de coupler le mélange vertical et horizontal, nous avons deux solutions. Soit utiliser notre code photochimique 1D avec un profil de températures et un flux UV variant périodiquement (dans ce cas là on ne couple pas vraiment les deux transports puisqu'il n'y a ni advection ni mélange horizontal). Soit on peut réellement coupler mélange vertical et circulation horizontale, mais pour des raisons numériques, il est difficile d'envisager d'utiliser nos réseaux chimiques complets. Ce dernier point est le sujet de thèse de Vincent Hue qui débute en octobre 2012. Les deux approches seront donc très complémentaires.

The impact of atmospheric circulation on the chemistry of the hot Jupiter HD 209458b

M. Agúndez^{1,2}, O. Venot^{1,2}, N. Iro³, F. Selsis^{1,2}, F. Hersant^{1,2}, E. Hébrard^{1,2}, and M. Dobrijevic^{1,2}

¹ Univ. Bordeaux, LAB, UMR 5804, 33270 Floirac, France
e-mail: Marcelino.Agundez@obs.u-bordeaux1.fr

² CNRS, LAB, UMR 5804, 33270 Floirac, France

³ Astrophysics Group, Keele University, Keele, Staffordshire, ST5 5BG, UK

Received 11 September 2012 / Accepted 23 October 2012

ABSTRACT

We investigate the effects of atmospheric circulation on the chemistry of the hot Jupiter HD 209458b. We use a simplified dynamical model and a robust chemical network, as opposed to previous studies, which have used a three-dimensional circulation model coupled to a simple chemical kinetics scheme. The temperature structure and distribution of the main atmospheric constituents are calculated in the limit of an atmosphere that rotates as a solid body with an equatorial rotation rate of 1 km s^{-1} . Such motion mimics a uniform zonal wind, which resembles the equatorial superrotation structure found by three-dimensional circulation models. The uneven heating of this tidally locked planet causes, even in the presence of such a strong zonal wind, large temperature contrasts, up to 800 K, between the dayside and nightside. This would result in important longitudinal variations of some molecular abundances if the atmosphere were at chemical equilibrium. The zonal wind, however, acts as a powerful disequilibrium process. We identify the existence of a pressure level of transition between two regimes, which may be located between 100 and 0.1 mbar depending on the molecule. Below this transition layer, chemical equilibrium holds. Above it, however, the zonal wind tends to homogenise the chemical composition of the atmosphere, bringing molecular abundances in the limb and nightside regions close to chemical equilibrium values characteristic of the dayside, i.e. producing a horizontal quenching effect in the abundances. Reasoning based on timescale arguments indicates that horizontal and vertical mixing are likely to compete in HD 209458b's atmosphere, producing a complex distribution where molecular abundances are quenched horizontally to dayside values and vertically to chemical equilibrium values characteristic of deep layers. Either assuming pure horizontal mixing or pure vertical mixing, we find substantial variations in the molecular abundances at the evening and morning limbs, up to one order of magnitude for CH_4 . This may have consequences for the interpretation of transmission spectra that sample the planet's terminator of hot Jupiters.

Key words. astrochemistry – planets and satellites: atmospheres – planets and satellites: individual: HD 209458b

1. Introduction

Gas giant planets that orbit close to their star, the so-called hot Jupiters, are not the most common type of extrasolar planets (Batalha et al. 2012), although they are the easiest to observe due to their short orbital distance and large mass. The first planets discovered around main sequence stars other than the Sun are, in fact, hot Jupiters, such as 51 Pegasi b, the first such object found (Mayor & Queloz 1995), and HD 209458b, the first exoplanet caught transiting its star (Charbonneau et al. 2000; Henry et al. 2000). Moreover, hot Jupiters are nearly the only ones among extrasolar planets for which constraints on their atmospheric composition have been obtained from observations. Transiting exoplanets offer the opportunity to get transmission and emission spectra of the atmosphere by observing at different wavelengths during the primary transit and secondary eclipse, respectively. The interpretation of such spectra, although difficult and sometimes contradictory, allows to identify the main atmospheric constituents and to derive their abundances (Charbonneau et al. 2002; Tinetti et al. 2007; Swain et al. 2008, 2009; Grillmair et al. 2008; Sing et al. 2009; Madhusudhan et al. 2011; Beaulieu et al. 2011). Incoming missions such as FINESSE, *James Webb* Space Telescope, and EChO will in the near future allow the observation of the atmospheres of transiting exoplanets down to the size of rocky planets, although to date hot Jupiters offer the

best and almost unique chance to get access to the atmospheric composition of extrasolar planets.

The characterization of hot Jupiter atmospheres has motivated the development of one-dimensional models that include thermochemical kinetics, diffusion, and photochemistry, and that aim at describing the chemical behaviour and composition of such atmospheres in the vertical direction (Zahnle et al. 2009; Line et al. 2010; Moses et al. 2011; Kopparapu et al. 2012; Venot et al. 2012). These models indicate that chemical equilibrium is attained deep in the atmosphere, although the chemical composition of the layers typically sampled by transit observations, in the 1 bar to 0.01 mbar pressure regime, is maintained out of equilibrium due to two major disequilibrium processes. On the one hand, the intense ultraviolet radiation received from the star on top of the atmosphere drives an active photochemistry, which may extend down to the 1 mbar layer. On the other, vertical mixing processes tend to homogenise the chemical composition above a certain height as a consequence of the rapid transport of material from deep and hot layers to higher and cooler altitudes, where chemical kinetics is much slower.

Hot Jupiters are, according to theory (see e.g. Guillot et al. 1996), tidally locked to their star and thus receive stellar light on one hemisphere only. Therefore, in the absence of atmospheric winds, there would be an extremely high temperature contrast between the dayside and the nightside. General circulation

models, however, predict the presence of strong winds, with velocities up to a few km s^{-1} , that would efficiently redistribute the energy from the dayside to the nightside (Guillot & Showman 2002; Cho et al. 2003, 2008; Cooper & Showman 2005; Showman et al. 2008, 2009; Menou & Rauscher 2009; Heng et al. 2011; Miller-Ricci Kempton & Rauscher 2012; Dobbs-Dixon et al. 2012). Moreover, observational evidence of such winds has been tentatively found by Snellen et al. (2010). These authors have observed a 2 km s^{-1} blueshift of carbon monoxide absorption lines in the transmission spectrum of HD 209458b at the 2σ confidence level, which they have interpreted as an evidence of day-to-night winds occurring in the 0.01–0.1 mbar pressure regime.

Winds transport material between different locations in the atmosphere and therefore may have an impact on the distribution of the atmospheric constituents. In a study that investigated this phenomenon, Cooper & Showman (2006) coupled a simplified kinetics scheme for the conversion between CO and CH_4 to a three-dimensional circulation model of HD 209458b. These authors showed that dynamics driven by uneven heating of the planet act as a strong disequilibrium process and homogenise the mixing ratios of CO and CH_4 in the 1 bar to 1 mbar pressure range, even in the presence of strong temperature gradients. It is, however, difficult to disentangle from such complex circulation models, whether vertical or horizontal transport is the dominant disequilibrium process. In their study, Cooper & Showman (2006) argue in terms of timescale estimates and conclude that horizontal transport is not important compared to vertical mixing.

Here we adopt a different approach to studying the impact of horizontal winds on the distribution of the atmospheric constituents of HD 209458b. We use a time-dependent radiative model to calculate the temperature structure of an atmosphere that rotates as a solid body, mimicking a uniform zonal¹ wind. Afterwards, the chemical evolution is computed at various pressure levels with a robust chemical kinetics network to obtain the chemical composition as a function of longitude and height.

2. The model

2.1. The radiative model

A detailed description of the adopted physical model is given in Iro et al. (2005). Briefly, we consider a planet tidally locked to its star, i.e. in synchronous rotation, with a radius of $1.38 R_J$ and a mass of $0.714 M_J$, as derived for the hot Jupiter HD 209458b (Southworth 2010). We consider that the atmosphere rotates as a solid body, with respect to the synchronously rotating frame, at a constant angular velocity corresponding to an equatorial linear velocity of 1 km s^{-1} at the 1 bar pressure level. Such motion of the atmosphere mimics a uniform zonal wind independent of height, where layers remain static with respect to each other. Under this assumption, the evolution of the vertical temperature profile is given by

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\langle mg \rangle}{C_p} \left(\frac{dF}{dp} \right), \quad (1)$$

where T is the temperature, t the time, $\langle mg \rangle$ the mean molecular weight, C_p the specific heat, F the radiative net flux, and p

the pressure. The incoming stellar flux is computed adopting a Kurucz spectrum for HD 209458² ($T_{\text{eff}} = 6100 \text{ K}$ and $\log g = 4.38$), a stellar radius of $1.2 R_{\odot}$ (Mazeh et al. 2000), and an orbital distance of 0.047 AU (Southworth 2010). The longitude-dependent insolation pattern is calculated for a latitude of 30° , which corresponds approximately to the flux averaged over latitude, i.e. along a meridian (see details in Iro et al. 2005). The sources of atmospheric opacity included are Rayleigh scattering, absorption from H_2 – H_2 and H_2 –He pairs, H^- bound-free, H_2^+ free-free absorption, ro-vibrational lines of the molecules CO, H_2O , CH_4 , CO_2 , NH_3 , and TiO, and resonance lines of the alkali atoms Na and K. The sources of the opacity data used are described in Iro et al. (2005), except for NH_3 and CO_2 , whose spectroscopic data were taken from HITRAN 2008 and HITEMP, respectively (Rothman et al. 2009, 2010). In the current model, 45 layers are included, with pressures ranging from 100 to 10^{-6} bar. We adopt as initial condition a vertical temperature profile computed at radiative equilibrium with a one-dimensional radiative-convective model under planet-averaged insolation conditions. The abundances of the species that provide opacity are calculated at chemical equilibrium, adopting solar elemental abundances and the radiative equilibrium temperature profile. They are assumed to remain constant with time and therefore with longitude (see Iro et al. 2005, for more details). The thermal structure and chemical composition could be calculated self-consistently by iterating between the radiative and chemical models. In the case of HD 209458b, our approach is, however, justified by the fact that the main species that provide opacity and affect the thermal structure are H_2O and CO, whose abundances, as shown in Sect. 3, are very close to the chemical equilibrium values and remain uniform with longitude. The thermal structure of the atmosphere (temperature as a function of longitude and height) is evaluated by integrating Eq. (1) during several rotation cycles until the temperature reaches a periodic state in each layer. We note that below the 10 bar level the temperature does not completely reach a periodic state due to the very long radiative timescale. These deep layers have, however, little interest to study the variation with longitude of the chemical composition since the temperature is nearly uniform with longitude.

The resulting temperature distribution is shown in three different ways in Fig. 1. The increase in the radiative timescale, or thermal inertia, with increasing depth produces a couple of interesting effects. First, the maximum of temperature is shifted in longitude with respect to the substellar meridian by an amount that increases with depth (see top and middle panels of Fig. 1 in the $1\text{--}10^{-2}$ bar pressure regime). This is a simple consequence of the eastward transport of heat. An eastward jet and the resulting shift of the thermal emission peak was predicted by Showman & Guillot (2002) to be a common phenomenon in hot Jupiter atmospheres. The shift was later observed in the thermal phase curve of HD 189733b by Knutson et al. (2007). In the same vein, we find that the temperature is not homogeneous in the nightside (which would be the case in the absence of winds), but rather inhomogeneous, with the coldest regions located close to the morning limb (see mid and bottom panels of Fig. 1). A second effect worth noting is that the longitudinal profile of temperature is markedly different in the deep and high regions of the atmosphere. Below the 1 bar pressure level, the temperature remains nearly uniform (see bottom panel of Fig. 1), while above this level large temperature contrasts, up to 800 K, exist (see middle panel of Fig. 1).

¹ The terms zonal and meridional refer to the west-east and north-south directions, respectively. In the case of tidally locked planets, the substellar point is usually assigned longitude 0° and eastward is positive (e.g. $0^\circ \rightarrow +90^\circ$). As with the Earth, the rotation of the planet occurs eastward.

² See <http://kurucz.harvard.edu/stars/hd209458/>

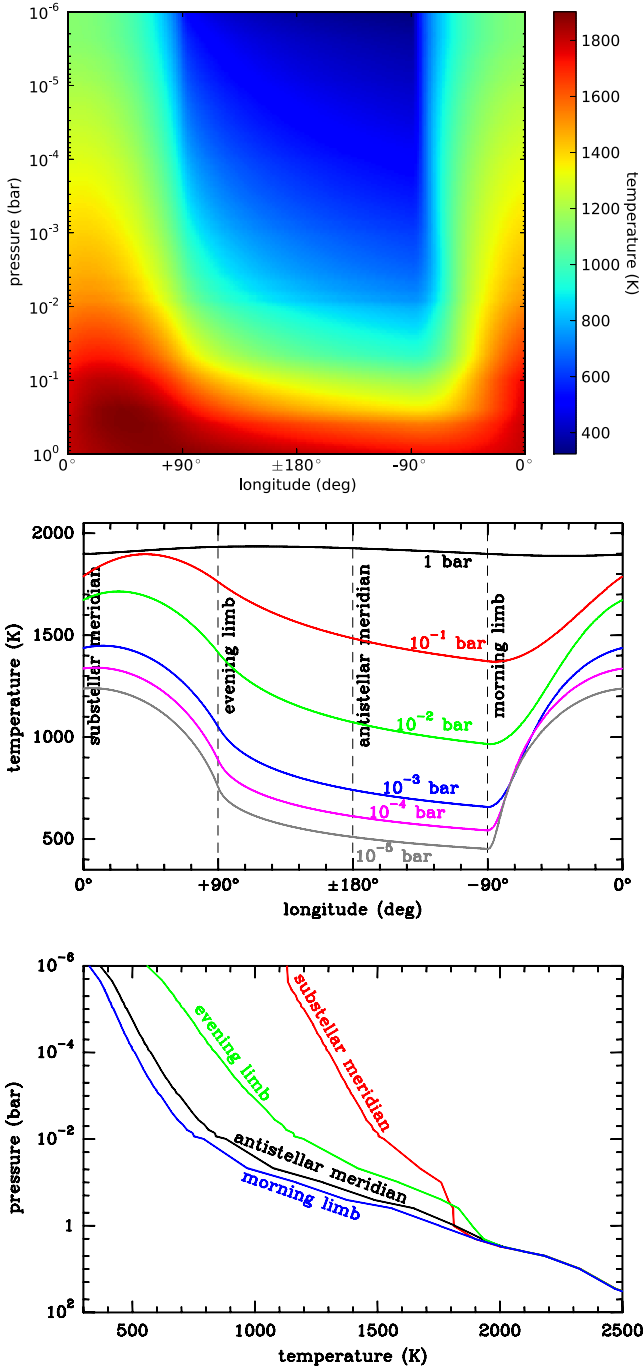


Fig. 1. Thermal atmospheric structure of HD 209458b. The *top panel* shows the temperature distribution as a function of longitude and pressure, while the *middle panel* shows the temperature as a function of longitude at selected pressure levels. The *bottom panel* shows the vertical temperature profiles at the substellar and antistellar meridians and at the morning and evening limbs.

Our time-dependent radiative model provides an accurate treatment of the radiative processes, although the atmospheric dynamics is somewhat simplified. In the limit of a solid-body rotating atmosphere, the dynamics is restricted to a uniform zonal wind. Meridional winds are, therefore, neglected as well as vertical transport processes (layers are radiatively coupled but dynamically decoupled). Focusing on horizontal advection (winds), three-dimensional circulation models of hot Jupiters (e.g. Cooper & Showman 2005, 2006; Showman et al. 2008, 2009; Heng et al. 2011) find that the atmospheric circulation

is dominated by a fast eastward (superrotating) jet stream that develops at low latitudes and may reach wind speeds up to a few km s^{-1} . Equatorial superrotation dominates the dynamics of the atmosphere in the deep regions, but as we move towards higher altitudes the circulation pattern changes. Three-dimensional circulation models of HD 209458b (see e.g. Showman et al. 2009, 2012) indicate that above the 1–0.1 mbar level zonal winds are no longer superrotating and strong substellar-to-antistellar zonal and meridional winds dominate the atmospheric dynamics. Our assumption of a uniform zonal wind with an equatorial velocity of 1 km s^{-1} also ignores variations of the zonal wind speed with altitude, which may be significant (wind speeds generally increase with height) according to circulation models (e.g. Showman et al. 2009). With the above limitations, our approach should still offer a realistic approximation of the atmospheric dynamics of HD 209458b in the $1\text{--}10^{-4}$ bar pressure range, where equatorial superrotation holds. This is in fact the most interesting region to study the disequilibrium effects caused by atmospheric circulation, as will be shown hereafter.

2.2. The chemical model

Still under the assumption of a solid-body rotating atmosphere, the evolution in the chemical composition of the different atmospheric layers as they cycle around the planet is calculated by solving a system of differential equations of the type

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{P_i - L_i}{n} \quad (2)$$

where y_i is the mole fraction of the species i , P_i and L_i are the rates of production and loss of species i due to chemical reactions (with cgs units of $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), and n is the total volume density of particles (with cgs units of cm^{-3}), which is related to the pressure p and temperature T through the ideal gas law. The system of chemical equations is integrated, independently for each layer, during several rotation cycles until the abundances of the major species reach a periodic state. During the integration, the pressure remains constant in each layer, and the temperature varies according to the longitude-dependent profiles calculated with the radiative model. We start the integration at the substellar meridian with a chemical composition calculated at chemical equilibrium with solar elemental abundances (Asplund et al. 2009) and the (T, p) profile shown in the bottom panel of Fig. 1. The chemical equilibrium calculations are done with a code that minimizes the Gibbs energy following the algorithm of Gordon & McBride (1994). The choice of the initial composition at the chemical equilibrium values of hot regions, such as the substellar meridian, is very convenient as it accelerates considerably the convergence towards a periodic state. The reasons for that are discussed in Sect. 3.1.

The adopted chemical network, available from the KIDA database³ (Wakelam et al. 2012), is described in detail in Venot et al. (2012). Here we use their nominal mechanism, which consists of 102 neutral species composed of C, H, O, and N (He is just a non-reactive collider in some reactions) linked by 1882 chemical reactions of three main types: bimolecular disproportionation, three-body association, and thermal decomposition. The full set of reactions consists, in fact, of 941 reversible reactions written in the forward and backward directions. For most of them, the rate constant of the backward reaction is calculated applying the principle of detailed balance and using the

³ See <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/models>

rate constant of the forward process and thermochemical data of the species involved. This chemical network ensures that the chemical composition will evolve towards a chemical equilibrium state (see Venot et al. 2012). The set of rate constants and thermochemical data of our mechanism comes from combustion chemistry. More specifically, it consists of a C/H/O reaction base developed for industrial applications (Fournet et al. 1999; Bounaceur et al. 2010), which has been validated for species containing up to two carbon atoms and a nitrogen base constructed to deal with NO_x compounds and other nitrogen-containing species (Coppens et al. 2007; Konnov 2009). The mechanism has been validated against numerous combustion experiments over a wide range of temperature (300–2500 K) and pressure (0.01–100 bar) and been found suitable to model the atmospheric chemistry of hot Jupiters (Venot et al. 2012).

There are two main differences with respect to the original nominal mechanism used in Venot et al. (2012). First, in this study we also model the nightside of HD 209458b, whose upper atmospheric layers may have temperatures lower than 300 K, i.e. outside the temperature range of validation of the chemical network. At these low temperatures, the rate constants of a few reactions (mostly backward ones whose rate constant is calculated applying detailed balance) reach too large values. For these few reactions, we have either adopted a different rate constant expression from the literature or imposed a maximum rate constant ($2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ for bimolecular and termolecular reactions, respectively) to get reasonable values down to temperatures lower than 300 K. The impact of these modifications on the abundances of the major species is nonetheless negligible. A second difference is that in this study we have not considered photochemical processes, so that the excited states of oxygen and nitrogen atoms, $\text{O}(^1\text{D})$ and $\text{N}(^2\text{D})$, have not been included, as they are mainly produced by photodissociation of various molecules. Previous studies have found that photochemistry has a very minor impact on the atmospheric composition of the dayside of HD 209458b, due to the high temperatures that help to maintain chemical equilibrium (Moses et al. 2011; Venot et al. 2012). The vertical temperature profiles adopted by these authors are mainly based on the results of the three-dimensional circulation model of Showman et al. (2009), which results in dayside temperatures higher than those found with our time-dependent radiative model. We therefore note that the lower temperatures we find are likely to increase the impact of photochemistry, as compared to the studies of Moses et al. (2011) and Venot et al. (2012), on the abundances of some species, noticeably HCN, CO_2 , CH_4 , and NH_3 , in the upper (above the 10^{-4} – 10^{-5} bar layer) dayside atmosphere of HD 209458b. At these altitudes, horizontal winds are anyway substellar to antistellar rather than superrotating.

Some of the limitations of our current chemical modelling approach, where layers are assumed to be independent from each other (they are neither radiatively coupled through the transfer of ultraviolet photons nor dynamically coupled by vertical mixing), will be addressed in a future study.

3. Results and discussion

3.1. Zonal wind: effects on the chemistry

The impact of a uniform zonal wind mimicking an equatorial superrotation on the atmospheric chemistry of a hot Jupiter such as HD 209458b may be understood in terms of timescales. On the one hand, we have the chemical timescale of the different chemical transformations that take place as the wind moves material between the hot dayside and the cooler nightside. On the other

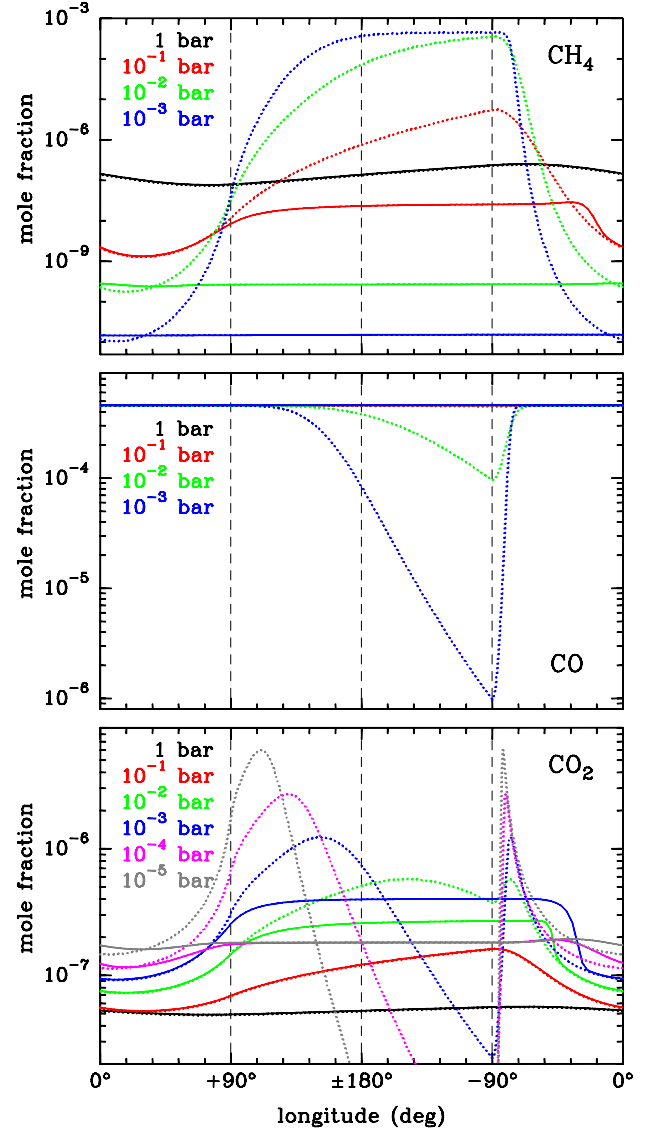


Fig. 2. Longitudinal distributions of the mole fractions of CH_4 , CO , and CO_2 for selected pressure levels, as calculated by the chemical kinetics model with a uniform zonal wind of 1 km s^{-1} (solid lines) and by chemical equilibrium adopting the longitudinal temperature profile of each pressure level (dotted lines).

hand, there is the dynamical timescale related to the zonal wind motion.

If the atmosphere were at chemical equilibrium everywhere, we would expect important differences in the chemical composition of the dayside and nightside due to the high temperature contrast between both planet sides. For example, at chemical equilibrium most of the carbon is in the form of CO at high temperatures and as CH_4 at temperatures below $\sim 1000 \text{ K}$. This is illustrated in Fig. 2, where chemical equilibrium abundances of a few molecules (CH_4 , CO , and CO_2), as computed along the longitudinal temperature profile of each pressure level, are shown (as dotted lines) as a function of longitude for selected pressures. It is seen that for $p \leq 10^{-2}$ bar methane has a low abundance in the dayside, where most of carbon is in the form of CO , but becomes very abundant in the nightside at the expense of carbon monoxide.

The presence of a zonal wind, however, produces significant departures from chemical equilibrium. In Fig. 2 we also show (as solid lines) the mole fractions of CH_4 , CO , and CO_2 resulting

from the chemical kinetics model after ten rotation cycles, when the abundances of the major species have already reached a periodic state. We can identify two major types of regimes. In the hot and dense bottom layers of the atmosphere, chemical timescales are short and chemical equilibrium is attained (see e.g. the case of CH_4 at 1 bar). At higher altitudes, however, temperatures and pressures decrease and chemical timescales become longer than the dynamical timescale, producing a quenching effect on the abundances (see e.g. the case of CH_4 at 10^{-2} and 10^{-3} bar). In these upper layers, species tend to reach an abundance uniform with longitude, close to the chemical equilibrium values of the hottest dayside regions. This latter fact makes it very convenient to start the integration with the chemical equilibrium composition at the substellar meridian because the initial abundances are already close to the final quenched values and so the convergence is considerably accelerated. We verified the non-dependence of our results on the initial chemical composition by starting with chemical equilibrium compositions at other longitudes, such as the antistellar meridian. We find that the same periodic state is reached for the abundances of the major species, although at much longer integration times, especially in low-pressure layers.

In the layers of transition between these two regimes, the behaviour of the chemical composition with longitude is such that abundances are close to the chemical equilibrium values in the hot dayside, where chemical kinetics proceeds faster, and remain somewhat quenched in the cooler nightside, where chemical kinetics is slower (see e.g. the case of CH_4 at 10^{-1} bar). Each species has its own chemical timescale of formation and destruction, and so the transition between the chemical equilibrium and quenching regimes is located at a different pressure level for each species. For CH_4 and CO , the quenching region is found above the 10^{-1} bar level (see Fig. 2), so that the large day-to-night abundance variations predicted by chemical equilibrium for these two molecules at $p \leq 10^{-2}$ bar are not effectively attained. This result was also found by Cooper & Showman (2006) using a simple conversion scheme for CO and CH_4 . For other molecules with shorter chemical timescales, the quenching level is located at higher altitudes (above the 10^{-3} – 10^{-4} bar level for CO_2 ; see Fig. 2).

We adopted an equatorial wind velocity of 1 km s^{-1} , although three-dimensional circulation models of HD 209458b find equatorial wind velocities in the range 0.1 – 10 km s^{-1} (Showman et al. 2009; Heng et al. 2011; Miller-Ricci Kempton & Rauscher 2012). The wind velocity affects the distribution of the abundances in two ways. On the one hand, it has an impact on the longitudinal temperature profile: the slower the wind velocity, the higher the day-to-night temperature contrast (see Iro et al. 2005). It therefore affects the chemical equilibrium composition attained in the bottom atmospheric layers, which depend on the local temperature. On the other hand, the wind velocity determines the horizontal dynamical timescale and therefore the quenching level, which is shifted upwards with slower wind velocities. Although our results depend to some extent on the adopted wind velocity, overall the qualitative behaviour of the distribution of the abundances remains the same.

The zonal wind, therefore, tends to homogenise the chemical composition of the atmosphere, bringing species abundances in the nightside close to those prevailing in the dayside. In the upper atmospheric layers, above the 0.1 – 10^{-4} bar level depending on the species, abundances are quenched to chemical equilibrium values of the hottest dayside longitudes. Below this quenching level, where chemical timescales become comparable or shorter than horizontal dynamical timescales, abundances can experience significant variations with longitude induced by the

longitudinal temperature gradients. At these pressure levels, the abundances of some molecules can be quite different in the two meridians of the planet's terminator (the morning and evening limbs), with consequences for the interpretation of transmission spectra (see below). Deeper in the atmosphere, below the 1 bar level, temperatures are high and uniform with longitude, so that the chemical composition is also uniform with longitude and given by chemical equilibrium.

At high enough levels, horizontal quenching makes the chemical composition homogeneous with longitude, which allows the application of retrieval methods based on a single vertical chemical profile when interpreting transmission spectra. At these chemically homogeneous levels, the molecular composition of the limbs is nearly independent of the local temperature and is mainly determined by the substellar temperature. This raises an interesting question: can the abundances measured at the limbs be used as a thermometer for the substellar region? Although they can indeed provide constraints on the hottest temperatures experienced by the gas, quenching occurs at a different temperature for each species. Therefore, the observed mixture is in disequilibrium not only with the local temperature but also with any temperature. For instance, at the 10^{-4} bar level, the sunrise and sunset limbs are at 510 and 820 K, respectively, and they both exhibit the same abundances for CO , CH_4 , CO_2 , N_2 , and NH_3 . The CH_4/CO and NH_3/N_2 abundance ratios both correspond to a chemical equilibrium composition at 1300 K, which is nearly the temperature of the substellar region. However, the CO_2/CO abundance ratio corresponds to an equilibrium composition of a cooler mixture (at 1145 K). Of course, these quenching temperatures depend on the elemental composition and the wind velocity, and are derived from a rather simple circulation pattern. In addition, composition may vary significantly between the equator and the poles. We come back to this point at the end of Sect. 3.2.

3.2. Horizontal vs. vertical quenching

In the limit of a solid-body rotating atmosphere, where dynamics is restricted to a uniform zonal wind, molecular abundances are quenched above a certain pressure level to chemical equilibrium dayside values. The distribution of the chemical composition computed in this way is, however, likely to be unrealistic due to the existence of vertical transport processes, which tend to quench abundances vertically above a certain height to chemical equilibrium values characteristic of hot deep regions (Moses et al. 2011; Venot et al. 2012).

In order to compare the predictions of our zonal wind model with a model where dynamics is restricted to vertical mixing, we constructed a one-dimensional model in the vertical direction that includes thermochemical kinetics and vertical eddy diffusion, which we apply to various longitudes. Photochemistry was not included to allow for a proper comparison with the zonal wind model. We used a code that is based on the same principles as that used by Dobrijevic et al. (2010) and Venot et al. (2012). We adopted the temperature-pressure vertical profiles calculated at each longitude with the time-dependent radiative model (see bottom panel of Fig. 1) and the chemical network described in Sect. 2.2. The dayside-averaged eddy diffusion coefficient profile estimated by Moses et al. (2011) from the three-dimensional circulation model of Showman et al. (2009) was adopted, for simplicity, at every longitude.

In Fig. 3 we show the vertical distribution of the major species at the substellar meridian, evening limb, antistellar meridian, and morning limb, as computed by the zonal wind

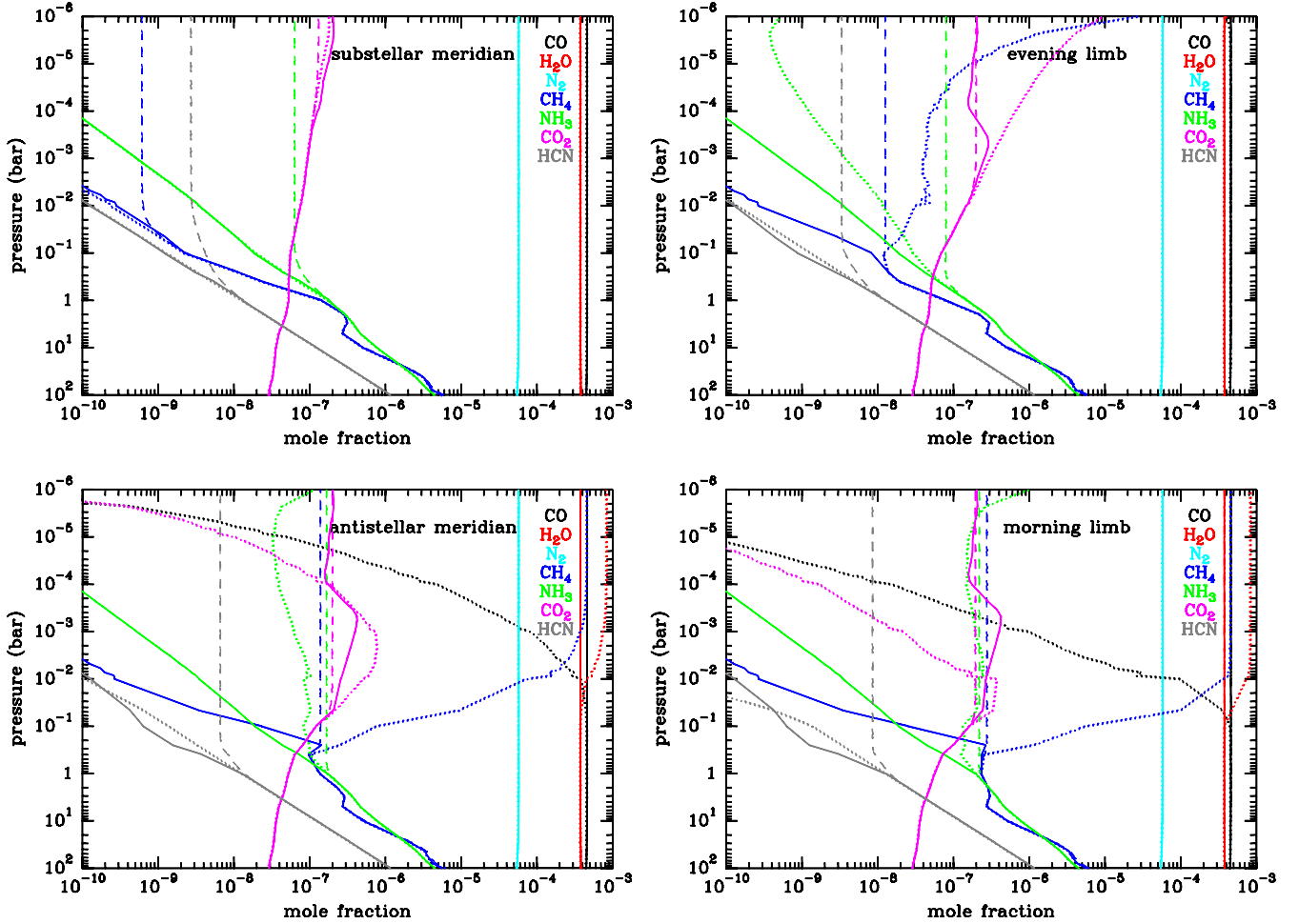


Fig. 3. Vertical distributions of the major species, after H_2 and He, at four longitudes: substellar meridian, evening limb, antistellar meridian, and morning limb. We show the mole fractions given by the zonal wind thermochemical kinetics model (solid lines), by a one-dimensional model in the vertical direction including thermochemical kinetics and vertical eddy diffusion (dashed lines), and by chemical equilibrium adopting the (p, T) vertical profile at each longitude (dotted lines). Note that abundances above the 10^{-4} – 10^{-5} bar level may not be reliable due to the lack of photochemistry in our model and, in the case of the zonal wind model, to a likely change in the circulation pattern.

model (solid lines), by the vertical mixing model (dashed lines), and by chemical equilibrium (dotted lines). Both the zonal wind and vertical mixing models predict important departures from chemical equilibrium, especially in the cool nightside regions (see e.g. CO and CH_4 at the antistellar meridian). The vertical distribution of the abundances predicted by the zonal wind model is similar at the four longitudes and is essentially given by the chemical equilibrium composition calculated at the substellar meridian. There are a few differences in the vertical abundance profile of some molecules when moving from one longitude to another (see e.g. CO_2 and CH_4 at the substellar and antistellar meridians), although the main effect of the zonal wind is to homogenise the chemical composition at the limbs and nightside to chemical equilibrium dayside values. The vertical mixing model shows a quite different picture, where abundances remain at chemical equilibrium in the deep atmosphere and are quenched above the 1–0.01 bar pressure level, depending on the molecule, to the chemical equilibrium values characteristic of this quenching level. Since the vertical temperature profile is different at each longitude, the value at which the abundance of a given molecule is quenched can also vary from one longitude to another (see e.g. CH_4 at the substellar and antistellar meridians). We note that photochemistry may play an important role above the 10^{-4} – 10^{-5} bar level, so that the abundances

calculated by the zonal wind and vertical mixing models above this layer may not be very reliable.

Therefore, in the limit of a zonal wind, abundances are quenched horizontally (above the 0.1 – 10^{-4} bar level) to chemical equilibrium dayside values, while in the limit where dynamics is restricted to vertical mixing, abundances are quenched vertically (above the 1 – 0.01 bar level) to chemical equilibrium values characteristic of the hot deep layers. We can get a rough idea of the relative importance of horizontal and vertical quenching from timescale arguments. The dynamical timescale of horizontal mixing $\tau_{\text{dyn,h}}$ may be roughly estimated as $\pi R_p/u$, where R_p is the radius of the planet, u is the zonal wind speed, and where the distance between substellar and antistellar points has been adopted as length scale. For our zonal wind speed of 1 km s^{-1} , we get $\tau_{\text{dyn,h}} \sim 3 \times 10^5 \text{ s}$. Similarly, a rough estimate of the dynamical timescale of vertical mixing $\tau_{\text{dyn,v}}$ may be obtained as H^2/K_{zz} , where H is the atmospheric scale height and K_{zz} is the eddy diffusion coefficient. Adopting values for H and K_{zz} in the 1 bar to 1 mbar pressure range of HD 209458b's atmosphere ($H = 300$ – 700 km , $K_{zz} = 10^{10}$ – $10^{11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), we find that $\tau_{\text{dyn,v}}$ takes values between 10^4 and $5 \times 10^5 \text{ s}$. We must keep in mind that the above timescale values are just a crude estimation. On the one hand, the zonal wind speed may

span a broad range of values up to 10 km s^{-1} depending on height and latitude, according to three-dimensional circulation models of HD 209458b (Showman et al. 2009; Heng et al. 2011; Miller-Ricci Kempton & Rauscher 2012). On the other hand, the use of the atmospheric scale height to estimate the dynamical timescale for vertical mixing may not be an accurate choice, as discussed by Smith (1998). Finally, the values of the eddy diffusion coefficient adopted, which are estimated by Moses et al. (2001) from the three-dimensional circulation model of Showman et al. (2009) as the horizontally averaged global rms vertical velocity times the height scale, may be quite different if they are more properly estimated through, e.g., the diffusive behaviour of a passive tracer included in the circulation model. Moreover, dynamical timescales are expected to experience important variations as a function of longitude, latitude, and height. Taking into account all these limitations, we may just conclude that the dynamical timescales for horizontal and vertical mixing have the same order of magnitude. It is, therefore, very likely that both horizontal and vertical quenching are simultaneously at work in the atmosphere of HD 209458b, which may result in a complex atmospheric distribution of the abundances of some species. Our timescale estimates are similar to those found by Cooper & Showman (2006) for HD 209458b, although these authors conclude that horizontal quenching is not important. Cooper & Showman (2006) argue that chemical timescales exceed the horizontal dynamical timescale above the 3 bar level, where abundances have already been quenched by vertical mixing. It is, nevertheless, the comparison between the dynamical timescales for horizontal and vertical mixing, $\tau_{\text{dyn,h}}$ and $\tau_{\text{dyn,v}}$, which allows one to decide whether horizontal or vertical quenching dominates, whenever τ_{chem} remains longer than any dynamical timescale.

As shown in Fig. 3, the molecules CO, H₂O, and N₂ (as well as H₂, which is not shown) show a uniform abundance with height and longitude, either adopting the zonal wind model or the vertical mixing model. For these molecules it is therefore of no relevance whether horizontal or vertical quenching dominates. The vertical abundance profile of the other major molecules CH₄, NH₃, CO₂, and HCN shows important differences when calculated with the zonal wind model or with the vertical mixing one. Moreover, when either of the two models is used, some abundance variations with longitude are found. These molecules therefore may have different abundances in the evening and morning limbs, which would have consequences for the interpretation of transmission spectra. In Fig. 4 we compare the vertical distribution of the abundances of CH₄, NH₃, CO₂, and HCN at the evening and morning limbs, as computed with the zonal wind model and the vertical mixing model. In the case of CH₄, we see that abundance differences up to one order of magnitude are found between the two limbs, either in the 1–0.1 bar pressure regime (if horizontal mixing dominates) or at every height above the 1 bar level (if vertical mixing dominates). NH₃ and HCN show a similar behaviour, with very small abundance differences in the 1–0.1 bar pressure range, as predicted by the zonal wind model, and a difference of a factor of 2–3 above the 1 bar level, according to the vertical mixing model. Finally, in the case of CO₂, it is predicted that a moderate abundance difference between the two limbs would be found if horizontal mixing dominates, while no difference would be observed if vertical mixing dominates. Methane thus seems to be the species that could show the most important abundance differences between the evening and morning limbs.

The retrieval of atmospheric properties and composition from primary transits implies the comparison of the observed

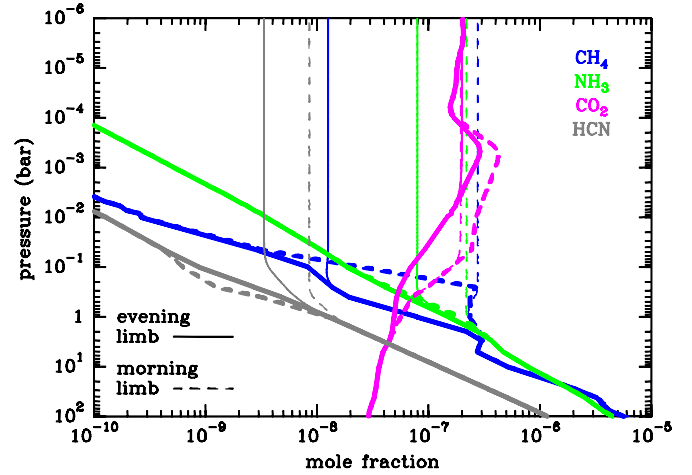


Fig. 4. Vertical distributions of the abundances of CH₄, NH₃, CO₂, and HCN at the evening (solid lines) and morning (dashed lines) limbs, as calculated by the zonal wind model (thick lines) and by the vertical mixing model (thin lines). Note that abundances above the 10^{-4} – 10^{-5} bar level may not be reliable due to the lack of photochemistry in our model and, in the case of the zonal wind model, to a likely change in the circulation pattern.

transmission spectrum with a synthetic one obtained with an atmosphere model. Ideally, this model would be a detailed three-dimensional model coupling dynamics, radiative transfer, and chemistry, so that the only parameters to be adjusted would be the elemental abundances. This is unfortunately not doable at this time and one-dimensional models are currently used for this purpose. Our study shows that the one-dimensional approach is acceptable because of the longitudinal homogenisation produced by zonal circulation. On the other hand, transmission spectra generally probe simultaneously both west and east limbs⁴, which have very different temperatures. Since transmission spectroscopy is very sensitive to the temperature via the scale height (Tinetti et al. 2007), retrieval should include the contribution of (at least) two different vertical temperature profiles. Transmission spectra also probe latitudes from the equator to the poles, and therefore latitudinal temperature variations are an additional complication.

Another important matter of debate is the lack of self-consistency between chemical and temperature vertical profiles used by one-dimensional retrieval models. It would be tempting to use one-dimensional profiles in which molecular abundances and temperature are computed consistently in order to limit the dimensions of the parameter space that has to be explored when the model is not self-consistent and any composition is allowed (e.g. Tinetti et al. 2007; Swain et al. 2008; Beaulieu et al. 2011). We have shown, however, that the temperature variations experienced by the gas in the zonal flow affect the composition so that abundances above the 1 bar layer are determined by a mixture of temperatures, which are close to those of the hottest regions encountered rather than to the local temperature. Because this effect competes with the chemical quenching produced by vertical mixing, a minimum self-consistent approach would imply calculation of the limb vertical structure and composition with a time dependent model that accounts for both the vertical mixing and the horizontal circulation (an additional complication would be to account for latitudinal chemical gradients). This will be

⁴ Ingress and egress could in principle be treated separately, although in practice this is very difficult due to, among other reasons, stellar limb-darkening effects.

the next upgrade of our model. To our knowledge, such a model has never been used to interpret spectra, although it may help to shed light on some unexplained observations and contradictory analyses.

4. Summary

In this study we have carried out an attempt to understand the impact of atmospheric circulation on the distribution of the atmospheric constituents of a tidally locked hot Jupiter, such as HD 209458b. The temperature structure and the distribution of the chemical composition as a function of longitude and height were computed in the limit of a solid-body rotating atmosphere, which mimics a uniform zonal wind. Adopting an equatorial wind speed of 1 km s^{-1} , we find that chemical equilibrium is attained below the $0.1\text{--}10^{-4}$ bar pressure level, depending on the molecule. Above this transition layer, however, molecular abundances are quenched to chemical equilibrium values characteristic of the hottest dayside regions. Reasoning based on timescale arguments indicate that such horizontal quenching is likely to compete in HD 209458b's atmosphere with the vertical quenching induced by eddy diffusion processes. This implies that in some atmospheric regions molecular abundances are quenched horizontally to dayside values, while in other regions abundances are quenched vertically to chemical equilibrium values characteristic of deep layers. Moderate abundance variations between the evening and morning limbs are found for some molecules, up to one order of magnitude in the case of CH_4 , assuming that dynamics is either restricted to a zonal wind or to vertical mixing. This may have consequences for the interpretation of transmission spectra obtained during primary transits.

Ideally, a realistic distribution of the molecular abundances throughout the whole planetary atmosphere could be obtained by coupling a three-dimensional circulation model to a robust chemical network. Such an approach is, however, a complicated task for numerical reasons. For the moment, insights into the influence of atmospheric dynamics on the chemistry must be addressed either by coupling a three-dimensional circulation model to a simple chemical kinetics scheme, as done by Cooper & Showman (2006), or by using a simplified dynamical model and a robust chemical network, as done in this work. In a future study we plan to overcome some of the limitations of our current modelling approach, which does not consider photochemistry or the coupling between horizontal and vertical mixing.

Acknowledgements. M.A., O.V., F.S., and E.H. acknowledge support from the European Research Council (ERC Grant 209622: E₃ARTHS). Computer time for this study was provided by the computing facilities MCIA (Mésocentre de Calcul Intensif Aquitain) of the Université de Bordeaux and of the Université de Pau et des Pays de l'Adour. We thank the anonymous referee for a constructive report that helped to improve this manuscript.

References

- Asplund, M., Grevesse, N., Sauval, A. J., & Scott, P. 2009, *ARA&A*, 47, 481
- Batalha, N. M., Rowe, J. F., Bryson, S. T., et al. 2012, *ApJS*, submitted [arXiv:1202.5852]
- Beaulieu, J.-P., Tinetti, G., Kipping, D. M., et al. 2011, *ApJ*, 731, 16
- Bounaceur, R., Herbinet, O., Fournet, R., et al. 2010, *SAE Technical Paper* 2010-01-0546
- Charbonneau, D., Brown, T. M., Latham, D. W., & Mayor, M. 2000, *ApJ*, 529, L45
- Charbonneau, D., Brown, T. M., Noyes, R. W., & Gilliland, R. L. 2002, *ApJ*, 568, 377
- Cho, J. Y.-K., Menou, K., Hansen, B. M. S., & Seager, S. 2003, *ApJ*, 587, 117
- Cho, J. Y.-K., Menou, K., Hansen, B. M. S., & Seager, S. 2008, *ApJ*, 675, 817
- Cooper, C. S., & Showman, A. P. 2005, *ApJ*, 629, L45
- Cooper, C. S., & Showman, A. P. 2006, *ApJ*, 649, 1048
- Coppens, F. H. V., De Ruyck, J., Konnov, A. A. 2007, *Combustion and Flame*, 149, 409
- Dobbs-Dixon, I., Agol, E., & Burrows, A. 2012, *ApJ*, 751, 87
- Dobrijevic, M., Cavalié, T., Hébrard, E., et al. 2010, *Planet. Space Sci.*, 58, 1555
- Gordon, S., & McBride, B. J. 1994, *NASA Reference Publication*, 1311, I
- Fournet, R., Baugé, J. C., & Battin-Leclerc, F. 1999, *Int. J. Chem. Kinet.*, 31, 361
- Grillmair, C. J., Burrows, A., Charbonneau, D., et al. 2008, *Nature*, 456, 767
- Guillot, T., Burrows, A., Hubbard, W. B., et al. 1996, *ApJ*, 459, L35
- Guillot, T., & Showman, A. P. 2002, *A&A*, 385, 156
- Heng, K., Menou, K., & Phillips, P. J. 2011, *MNRAS*, 413, 2380
- Henry, G. W., Marcy, G. W., Butler, R. P., & Vogt, S. S. 2000, *ApJ*, 529, L41
- Iro, N., Bézard, B., & Guillot, T. 2005, *A&A*, 436, 719
- Knutson, H. A., Charbonneau, D., Allen, L. E., et al. 2007, *Nature*, 447, 183
- Konnov, A. A. 2009, *Combustion and Flame*, 156, 2093
- Kopparapu, R. K., Kasting, J. F., & Zahnle, K. J. 2012, *ApJ*, 745, 77
- Line, M. R., Liang, M. C., & Yung, Y. L. 2010, *ApJ*, 717, 496
- Madhusudhan, N., Harrington, J., Stevenson, K. B., et al. 2011, *Nature*, 469, 64
- Mayor, M., & Queloz, D. 1995, *Nature*, 378, 355
- Mazeh, T., Naef, D., Torres, G., et al. 2000, *ApJ*, 532, L55
- Menou, K., & Rascher, E. 2009, *ApJ*, 700, 887
- Miller-Ricci Kempton, E., & Rauscher, E. 2012, *ApJ*, 751, 117
- Moses, J. I., Visscher, C., Fortney, J. J., et al. 2011, *ApJ*, 737, 15
- Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barbe, A., et al. 2009, *J. Quant. Spec. Radiat. Transf.*, 110, 533
- Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barber, R. J., et al. 2010, *J. Quant. Spec. Radiat. Transf.*, 111, 2139
- Showman, A. P., & Guillot, T. 2002, *A&A*, 385, 166
- Showman, A. P., Cooper, C. S., Fortney, J. J., & Marley, M. S. 2008, *ApJ*, 682, 559
- Showman, A. P., Fortney, J. J., Lian, Y., et al. 2009, *ApJ*, 699, 564
- Showman, A. P., Fortney, J. J., Lewis, N. K., & Shabram, M. 2012, *ApJ*, submitted [arXiv:1207.5639]
- Sing, D. K., Désert, J.-M., Lecavelier des Etangs, A., et al. 2009, *A&A*, 505, 891
- Smith, M. D. 1998, *Icarus*, 132, 176
- Snellen, I. A. G., de Kok, R. J., de Mooij, E. J. W., & Albrecht, S. 2010, *Nature*, 465, 1049
- Southworth, J. 2010, *MNRAS*, 408, 1689
- Swain, M. R., Vasisht, G., Tinetti, G., et al. 2008, *Nature*, 452, 329
- Swain, M. R., Tinetti, G., Vasisht, G., et al. 2009, *ApJ*, 704, 1616
- Tinetti, G., Vidal-Madjar, A., Liang, M.-C., et al. 2007, *Nature*, 448, 169
- Venot, O., Hébrard, E., Agúndez, M., et al. 2012, *A&A*, 546, A43
- Wakelam, V., Herbst, E., Loison, J.-C., et al. 2012, *ApJS*, 199, 21
- Zahnle, K., Marley, M. S., Freedman, R. S., et al. 2009, *ApJ*, 701, L20

Conclusion et perspectives

Depuis la découverte des exoplanètes en 1995, nous avons découvert des mondes différents du Système Solaire. Des planètes ayant des excentricités très importantes, des distances orbitales très faibles ou au contraire très grandes. Toute une multitude de planètes que l'on ne connaît pas reste maintenant à étudier, aussi bien du point de vue de leur formation, que de leur composition interne et atmosphérique.

Avec nos avancées technologiques actuelles, parmi toutes les exoplanètes, les atmosphères des Jupiters Chauds sont les seules dont on ait des contraintes observationnelles. Nous avons donc décidé de nous intéresser à ces planètes. Le but de ma thèse a été de créer un modèle pour étudier l'atmosphère des Jupiters Chauds, et des exoplanètes chaudes en général.

Les Jupiters Chauds ayant une température atmosphérique très élevée ($\sim 1000 - 2000$ K), les modèles photochimiques développés pour les atmosphères des planètes géantes du Système Solaire ne sont pas applicables à ces exoplanètes. En effet, les réactions endothermiques qui pouvaient être négligées dans les modèles de Jupiter ou Saturne (à cause de la faible température de leur atmosphère) doivent être incluses dans les modèles des Jupiters Chauds. Le meilleur moyen pour inclure toutes les réactions endothermiques et être sûr de ne pas oublier une voie réactionnelle est d'inverser toutes les réactions du schéma chimique. Cette inversion s'effectue grâce à la constante d'équilibre propre à chaque réaction. C'est cette méthode que nous avons employée dans notre nouveau modèle photochimique 1D. Celui-ci inclut le transport vertical (diffusion turbulente et moléculaire), des photodissociations et notre nouveau schéma chimique, créé dans le cadre de cette thèse.

Pour développer notre schéma chimique « haute température », nous avons fait le lien entre le monde de la combustion et l'astrophysique, en commençant une collaboration avec Roda Bounaceur, ingénieur chimiste du *Laboratoire Réactions et Génie des Procédés* (LRGP), spécialisé dans la combustion des moteurs de voiture. En effet, les températures et pressions atteintes dans l'atmosphère des Jupiters Chauds sont similaires à celles des expériences de combustion. Nous pouvons donc bénéficier des dizaines d'années d'étude et d'expertise acquises dans ce domaine et utiliser les schémas chimiques développés dans ce cadre industriel dans nos modèles. L'avantage d'une telle collaboration est que les modèles développés en combustion ont été validés grâce à de nombreuses expériences. Ainsi, nous avons développé avec Roda Bounaceur un schéma chimique totalement inédit pour le domaine de l'astrochimie et très robuste puisque validé expérimentalement. Nous avons construit une base C_0-C_2-N , capable de reproduire la cinétique des espèces ayant au maximum 2 atomes de carbone¹. En fin de thèse, nous avons également construit une base C_0-C_6-N , capable de décrire les espèces ayant jusqu'à 6 atomes de carbone. Grâce à notre modèle photochimique 1D, nous avons montré que la base C_0-C_2-N était excellente et suffisante pour étudier des atmosphères avec un rapport $C/O \leq 1$. La base C_0-C_6-N s'avérera utile pour modéliser des cas d'atmosphères très riches en carbone ($C/O > 1$) dans lesquelles il y aura des hydrocarbures lourds, qui ne sont pas inclus dans la base C_0-C_2-N .

Les bases C_0-C_i-N ne sont pas des bases définitives et sont destinées à évoluer dès lors que de nouveaux résultats expérimentaux et des nouvelles données thermodynamiques seront disponibles. Nous souhaitons également développer notre modèle en incluant des espèces manquantes comme le soufre, qui est abondant dans l'atmosphère des Jupiters Chauds.

1. Cette base est disponible sur la base de données KIDA : <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr>

Ces mises à jour seront notifiées et disponibles sur KIDA.

Nous avons appliqué notre modèle photochimique à l'étude des deux Jupiters Chauds les plus connus : HD 189733b et HD 209458b. Nous avons retrouvé les principaux résultats déjà publiés concernant leur composition atmosphérique : le bas de leur atmosphère étant très chaud, l'équilibre thermodynamique est maintenu pour des pressions supérieures à ~ 1 bar. HD 209458b ayant un profil thermique très chaud, les photodissociations ont peu d'influence sur sa composition chimique atmosphérique. En revanche, HD 189733b a un profil thermique plus froid, les photolyses jouent donc un rôle important dans son atmosphère. Le transport vertical influence aussi la composition atmosphérique de ces planètes en trempant les abondances de molécules importantes comme HCN, NH_3 et CH_4 .

En appliquant notre modèle à HD 209458b et HD 189733b, nous avons étudié la sensibilité des résultats aux schémas azotés. En gardant la même base $\text{C}_0\text{-C}_2$, nous avons utilisé quatre schémas azotés différents. Notre schéma nominal est validé expérimentalement et non optimisé². Les autres schémas testés sont soit optimisés, soit non validés expérimentalement. Pour chacun de ces sous-réseaux, nous trouvons des compositions chimiques très différentes (jusqu'à deux ordres de grandeur pour NH_3 et HCN) dans les zones où la chimie hors équilibre prédomine. Ces résultats différents se retrouvent également dans les spectres en émission et en transmission.

Nous avons montré avec cet exemple à quel point il était important d'utiliser un schéma chimique validé sur une large gamme de pression et de température (correspondant le plus possible aux atmosphères étudiées) et surtout non optimisé. Ce dernier point est crucial pour pouvoir appliquer le schéma en dehors de ces conditions expérimentales. En effet, même si les pressions et les températures des expériences correspondent à nos simulations, la composition élémentaire de nos atmosphères est différente des conditions de validation. Nos atmosphères sont en majorité composées d'hydrogène alors que les expériences de combustion sont réalisées dans des milieux très riches en oxygène. L'utilisation d'un schéma chimique optimisé en dehors de son domaine de validation est fortement déconseillée. En revanche, même si une incertitude demeure sur les résultats, un schéma non optimisé est applicable sans trop de risque en dehors de son domaine de validation. Ces résultats ont fait l'objet d'un article dans *Astronomy & Astrophysics* (Venot et al., 2012), d'un chapitre consacré à la chimie des espèces azotées Venot et al. (2013a) et de nombreuses conférences internationales (voir Annexe D).

Pour modéliser correctement les processus chimiques qui se déroulent dans l'atmosphère des Jupiters Chauds, il est indispensable de posséder un schéma chimique valide à haute température. Cependant d'autres conditions sont requises. En effet, les Jupiters Chauds orbitant très proches de leur étoile, les photodissociations jouent un rôle important dans la composition de leur atmosphère. Les sections efficaces d'absorption des molécules, permettant de calculer le transfert de rayonnement et l'effet des photodissociations dans le modèle, ont été mesurées à température ambiante. Or ces données dépendent de la température. Des mesures à haute température, sur une gamme de longueurs d'onde pertinente pour nos modèles n'existaient pas au début de ma thèse. En collaboration avec le *Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques* (LISA), nous avons monté un projet visant à acquérir ces données pour les molécules les plus importantes des at-

2. Un schéma est optimisé lorsque les constantes de vitesse de certaines réactions ont été modifiées pour pouvoir mieux reproduire une expérience, dans des conditions expérimentales bien précises.

mosphères d'exoplanètes chaudes. Nous avons commencé par le dioxyde de carbone. Au cours de ces trois ans de thèse, nous avons effectué plusieurs campagnes de mesures. Nous sommes allés trois fois à *BESSY*, un synchrotron situé à Berlin, et les mesures ont été poursuivies au *LISA*, à Créteil. Finalement, nous avons obtenu pour la première fois la section efficace d'absorption du CO_2 entre 115 et 230 nm pour des températures élevées : jusqu'à 550 K pour $115 \text{ nm} < \lambda < 200 \text{ nm}$, et jusqu'à 800 K pour $195 \text{ nm} < \lambda < 230 \text{ nm}$. Ces résultats sont très intéressants : nous avons observé que la section efficace d'absorption du CO_2 augmente aux grandes longueurs d'onde ($> 170 \text{ nm}$) lorsque la température augmente. Nous avons même trouvé une relation linéaire entre T et $\ln \sigma_{\text{CO}_2}(\lambda, T)$, ce qui permet de calculer la section efficace d'absorption du CO_2 entre 170 et 230 nm pour n'importe quelle température.

J'ai testé l'influence de ces nouvelles données sur les résultats prédits par le modèle photochimique 1D. L'atmosphère de HD 189733b, dont le profil thermique correspond à des températures plus élevées que la température maximale atteinte lors de nos mesures, n'a presque pas été affectée par ce changement. J'ai également appliqué mon modèle à GJ 436b, un Neptune Chaud ayant une température d'environ 500 K dans la zone de photochimie, ce qui correspond à la température des mesures effectuées. A cause de sa plus faible température, cette planète est beaucoup plus sensible au changement de section efficace de CO_2 . En faisant une étude de sensibilité sur le flux UV reçu, il s'avère que c'est pour une étoile de type F que la composition atmosphérique d'une planète semblable à GJ 436b change le plus en utilisant une section efficace de CO_2 à haute température.

L'influence de la section efficace du CO_2 dans l'atmosphère de GJ 436b n'est qu'illustratif car la photochimie résulte du fait que les espèces s'écrantent les unes les autres selon leurs abondances et selon leur section efficace. L'impact réel de la dépendance en température de $\sigma_{\text{CO}_2}(T)$ ne peut s'évaluer qu'en incorporant les dépendances en température de toutes les autres sections efficaces. Nous montrons simplement qu'il est nécessaire d'établir les dépendances en température de toutes les espèces susceptibles d'absorber le rayonnement UV. Ce travail sur le CO_2 n'est qu'un premier pas vers cet objectif. Nous avons également mesuré la section efficace de H_2O entre 110 et 195 nm, pour des températures allant jusqu'à 497 K. Pour cette espèce, nous n'observons pas de dépendance en température pour le moment. Nous supposons qu'il faut plus augmenter la température pour voir apparaître cette dépendance. Nous planifions de mesurer dans les mois qui viennent les sections efficaces d'absorption d' H_2O et de CO_2 à des températures plus hautes que celles déjà obtenues. Nous voulons aussi mesurer celle de NH_3 , qui est un important composé absorbant. A plus long terme, nous envisageons de mesurer les sections efficaces de beaucoup d'autres molécules comme CH_4 , CO , HCN , H_2 ... Beaucoup de travail reste à faire dans ce domaine là qui est indispensable pour la modélisation photochimique des atmosphères chaudes.

Ces nouvelles données concernant CO_2 sont le sujet d'un article dans *Astronomy & Astrophysics* (Venot et al., 2013b).

Notre modèle photochimique à une dimension prend en compte uniquement le transport vertical comme processus dynamique. Les Jupiters Chauds ont une distance orbitale très faible ; ils sont donc en rotation synchrone avec leur mouvement orbital et ne reçoivent le flux stellaire que sur un seul hémisphère. On s'attendrait donc à trouver un hémisphère très chaud (côté jour) et un hémisphère froid (côté nuit) avec un fort contraste en température entre les deux, et donc des compositions atmosphériques très différentes (le carbone

sous forme de CO côté jour et sous forme de CH_4 côté nuit par exemple). Cependant, les GCMs prédisent que l'atmosphère des Jupiters Chauds est parcourue par de forts vents horizontaux, redistribuant efficacement l'énergie du côté jour vers le côté nuit. En collaboration avec Nicolas Iro (Université de Hambourg), nous avons étudié l'influence de cette circulation horizontale sur la composition atmosphérique de HD 209458b.

En prenant en compte les vents horizontaux, Nicolas Iro a calculé, avec son modèle radiatif, le profil thermique de HD 209458b en deux dimensions (longitude et altitude). Malgré la circulation horizontale, le profil thermique présente des contrastes de température importants, pouvant aller jusqu'à 800 K pour des faibles pressions. Ensuite, en utilisant la base $\text{C}_0\text{-C}_2\text{-N}$ dans un modèle chimique ne prenant pas en compte le transport vertical ni les photodissociations, nous avons déterminé la composition chimique de l'atmosphère le long de l'équateur à différentes longitudes, ainsi qu'à différents niveaux de pression. De façon semblable au transport vertical, nous trouvons que la circulation horizontale trempe l'abondance de certaines molécules lorsque la température n'est pas trop élevée (à faible pression), car le temps de vie dynamique est plus court que le temps de vie chimique. Pour les zones où la température est très chaude (à forte pression), les espèces suivent leur équilibre thermodynamique.

Dans HD 209458b, les temps caractéristiques de transport vertical et horizontal sont du même ordre de grandeur. Donc, dans la réalité, ces deux processus ont une influence à peu près égale et non négligeable (cela dépend du niveau de pression considéré) sur la composition chimique de l'atmosphère de cette planète. La composition chimique de son atmosphère doit donc être située entre les compositions prédites par le modèle avec transport vertical et le modèle avec circulation horizontale. L'idéal pour modéliser l'atmosphère des Jupiters Chauds serait de coupler un modèle de circulation 3D avec un schéma chimique robuste tel que notre base $\text{C}_0\text{-C}_2\text{-N}$. Cependant, un tel modèle s'avère être très complexe d'un point de vue numérique. Pour l'instant, nous devons nous contenter de coupler un modèle de circulation à trois dimensions avec un schéma chimique simple, comme l'ont fait Cooper and Showman (2006), ou alors, comme nous l'avons fait, utiliser un modèle dynamique simplifié avec un schéma chimique robuste. Nous sommes conscients des limitations d'une telle approche et tenterons d'y remédier dans le futur. Nous ajouterons les photodissociations, qui sont primordiales dans des atmosphères plus froides que HD 209458b, telles que HD 189733b, ainsi que le couplage entre le mélange vertical et horizontal.

Ces résultats sont présentés dans l'article Agúndez et al. (2012).

Le modèle développé pendant cette thèse permet de nombreuses études, qui n'ont pas pu être entreprises jusqu'à maintenant, mais qui le seront dans les mois et années à venir. Voici quelques pistes du travail que j'effectuerai en post-doctorat.

La composition atmosphérique d'une planète, par les taux de chauffage dus aux réactions exo/endothermiques, a une influence sur le profil thermique. Il est important d'avoir un profil thermique cohérent avec la composition chimique de l'atmosphère. Pour faire cela, nous prévoyons de faire un couplage entre un modèle de transfert radiatif (celui de Nicolas Iro) et notre modèle photochimique 1D.

Les atmosphères de Jupiters Chauds représentent un cas extrême d'atmosphère planétaire à la fois en termes de haute température et aussi de faible métallicité. Avec le progrès des observations, les atmosphères plus froides et plus lourdes deviennent ou seront bientôt (grâce aux observatoires JWST, EChO, Finesse ou E-ELT) accessibles à la

caractérisation. Les atmosphères plus froides vont plus s'éloigner de l'équilibre thermodynamique et seront donc plus sensibles à la cinétique. Les molécules qui ne sont que des constituants mineurs des atmosphères des Jupiters Chauds vont devenir plus abondantes dans les atmosphères plus froides. Elles auront plus d'influence sur leur spectre ainsi que sur leur structure thermique. L'utilisation d'un schéma chimique validé deviendra alors encore plus indispensable. Nos bases C_0 - C_i -N étant validées sur des larges gammes de température (300 - 2500 K), l'étude de ces atmosphères plus froides sera possible avec notre modèle.

Des atmosphères avec des métallicités plus importantes devraient être détectées prochainement puisque nous explorons actuellement le domaine des exoplanètes en allant vers des objets plus petits avec des enveloppes et des cœurs lourds et vers des objets terrestres. Le fait d'utiliser les réseaux C_0 - C_i -N dans une atmosphère de dihydrogène introduit des incertitudes supplémentaires sur les résultats du modèle, mais les atmosphères avec un faible rapport hydrogène-sur-éléments lourds sont plus proches des conditions de validation de nos bases. Les Jupiters Chauds pourraient, eux aussi, être significativement enrichis (par un facteur de 10 ou plus) en éléments lourds comparés à leurs étoiles hôtes, ce qui pourrait expliquer les fortes abondances observées de CO_2 (Zahnle et al., 2009a). La métallicité est un paramètre à explorer avec notre modèle photochimique pour expliquer les compositions atmosphériques observées. Pour essayer de reproduire les observations, il faudra également essayer différents profils thermiques, ainsi que différentes abondances élémentaires (rapport C/O).

Lorsque les spectres synthétiques créés à partir des résultats de nos modèles coïncideront avec les spectres observationnels des exoplanètes, nous serons en mesure de comprendre les processus chimiques se déroulant dans leur atmosphère. Pour pouvoir déterminer avec précision et certitude les cycles de production (et de destruction) responsables de leur composition chimique, nous devons insérer notre schéma chimique dans des algorithmes très puissants, comme le PAP (*Pathway Analysis Program*). Ce programme a été appliqué à l'atmosphère de la Terre et de Mars. Malheureusement, ils ne sont pas encore assez puissants numériquement pour pouvoir être appliqués à des bases chimiques aussi importantes que les nôtres. Il est donc nécessaire de développer ces algorithmes et de les adapter aux schémas chimiques volumineux.

L'autre moyen de connaître les réactions clés d'un modèle consiste à étudier la propagation des incertitudes expérimentales attachées aux constantes de vitesses des réactions thermiques dans l'atmosphère grâce à une méthode de Monte-Carlo. Cette méthode permet de connaître les réactions clés d'une atmosphère, c'est-à-dire celles dont les changements de constantes de vitesse induisent le plus de variations sur les abondances des molécules (méthode RCC, *Rank Correlation Coefficients*). Cette méthode a été appliquée à Titan (Dobrijevic et al., 2008; Dobrijevic et al., 2010b; Hébrard et al., 2006, 2007; Hébrard et al., 2009; Hébrard et al., 2012; Peng et al., 2010; Peng et al., 2012), Neptune (Dobrijevic and Parisot, 1998; Dobrijevic et al., 2010a) et Saturne (Dobrijevic et al., 2003; Dobrijevic et al., 2011). Appliquer une telle méthode nécessite de faire une revue des incertitudes qui existent pour toutes les réactions de notre schéma chimique. D'un point de vue numérique, nous ne pouvons pour l'instant pas appliquer la méthode RCC, car elle est limitée par le temps de calcul du code 1D. L'autre étape pour pouvoir utiliser la méthode Monte-Carlo est donc d'apporter des améliorations sur la vitesse de calcul du programme.

Une application possible de ce travail de thèse, qui n'a pas été abordée dans le ma-

nuscrit, concerne les planètes géantes du Système Solaire. En effet, les conditions de températures et pressions pour lesquelles notre schéma chimique a été validé correspond aux couches profondes des planètes géantes, comme Jupiter et Saturne. Appliquer notre modèle aux couches profondes de ces planètes permettra de connaître l'abondance de molécules comme H_2O et CO , et ainsi déterminer l'enrichissement en eau de l'intérieur de ces planètes par rapport aux abondances solaires. Déterminer ce paramètre permettra de répondre à des questions concernant la formation du Système Solaire, comme par exemple la région de formation des planètes géantes dans le disque protoplanétaire.

Bibliographie

- Agol, E., Cowan, N., Knutson, H., Deming, D., Steffen, J., Henry, G., Charbonneau, D., 2010. The climate of HD 189733b from fourteen transits and eclipses measured by Spitzer. *The Astrophysical Journal* 721, 1861.
- Agúndez, M., Venot, O., Iro, N., Selsis, F., Hersant, F., Hébrard, E., Dobrijevic, M., 2012. The impact of atmospheric circulation on the chemistry of the hot Jupiter HD 209458b. *Astronomy & Astrophysics* 548, A73.
- Akimoto, H., Obi, K., Tanaka, I., 1965. Primary processes in the photolysis of ethane at 1236 Å. *Journal of Chemical Physics* 42, 3864–3868.
- Allen, C., 2000. *Allen’s astrophysical quantities*. Springer.
- Allendorf, M. D., 2006. URL : <http://www.ca.sandia.gov/HiTempThermo/index.html>.
- Anderlohr, J., Bounaceur, R., Pires Da Cruz, A., Battin-Leclerc, F., 2009. Modeling of autoignition and NO sensitization for the oxidation of IC engine surrogate fuels. *Combustion and Flame* 156 (2), 505 – 521.
- Anderlohr, J., Pires da Cruz, A., Bounaceur, R., Battin-Leclerc, F., 2010. Thermal and Kinetic Impact of CO, CO₂, and H₂O on the Postoxidation of IC-Engine Exhaust Gases. *Combustion Science and Technology* 182 (1), 39–59.
- Atakan, B., Hartlieb, A., 2000. Laser diagnostics of NO reburning in fuel-rich propene flames. *Applied Physics B : Lasers and Optics* 71 (5), 697–702.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Crowley, J., Hampson, R., Hynes, R., Jenkin, M., Rossi, M., Troe, J., 2006. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume II : gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (11), 3625–4055.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson Jr, R., Kerr, J., Rossi, M., Troe, J., 1997. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : supplement VI. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26, 1329.
- Atreya, S. K., Mahaffy, P. R., Niemann, H. B., Wong, M. H., Owen, T. C., 2003. Composition and origin of the atmosphere of jupiter—an update, and implications for the extrasolar giant planets. *Planetary and Space Science* 51 (2), 105–112.

- Atreya, S. K., Wong, M. H., Owen, T. C., Mahaffy, P. R., Niemann, H. B., De Pater, I., Drossart, P., Encrenaz, T., 1999. A comparison of the atmospheres of jupiter and saturn : deep atmospheric composition, cloud structure, vertical mixing, and origin. *Planetary and space science* 47 (10), 1243–1262.
- Au, J. W., Cooper, G., Burton, G. R., Olney, T. N., Brion, C. E., 1993. The valence shell photoabsorption of the linear alkanes, C_nH_{2n+2} ($n= 1-8$) : absolute oscillator strengths (7-220 ev). *Chemical Physics* 173 (2), 209–239.
- Balucani, N., Alagia, M., Cartechini, L., Casavecchia, P., Volpi, G. G., Sato, K., Takayanagi, T., Kurosaki, Y., 2000a. Cyanomethylene formation from the reaction of excited nitrogen atoms with acetylene : a crossed beam and ab initio study. *Journal of the American Chemical Society* 122 (18), 4443–4450.
- Balucani, N., Cartechini, L., Alagia, M., Casavecchia, P., Volpi, G. G., 2000b. Observation of nitrogen-bearing organic molecules from reactions of nitrogen atoms with hydrocarbons : A crossed beam study of $N(^2D)+$ ethylene. *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (24), 5655–5659.
- Barbé, P., Battin-Leclerc, F., Côme, G. M., 1995. Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 k. *Journal de Chimie Physique* 92 (9), 1666–1692.
- Barman, T., 2007. Identification of Absorption Features in an Extrasolar Planet Atmosphere. *The Astrophysical Journal Letters* 661, L191–L194.
- Battin-Leclerc, F., Blurock, E., Bounaceur, R., Fournet, R., Glaude, P., Herbinet, O., Sirjean, B., Warth, V., 2011. Towards cleaner combustion engines through groundbreaking detailed chemical kinetic models. *Chemical Society Reviews* 40 (9), 4762–4782.
- Battin-Leclerc, F., Bounaceur, R., Belmekki, N., Glaude, P., 2006. Experimental and modeling study of the oxidation of xylenes. *International Journal of Chemical Kinetics* 38 (4), 284–302.
- Baugé, J. C., Battin-Leclerc, F., Baronnet, F., 1998. Experimental and modelling study of oxidation of isobutene. *International Journal of Chemical Kinetics* 30, 629–640.
- Baulch, D., Bowman, C., Cobos, C., Cox, R., Just, T., Kerr, J., Pilling, M., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., et al., 2005. Evaluated kinetic data for combustion modeling : Supplement II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 34 (3), 757–1398.
- Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Esser, C., Frank, P., Just, T., Kerr, J., Pilling, M., Troe, J., Walker, R., et al., 1992. Evaluated kinetic data for combustion modelling. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 21, 411.
- Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J., Murrells, T., Pilling, M., Troe, J., et al., 1994. Evaluated kinetic data for combustion modeling. Supplement I. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 23, 847.
- Beaulieu, J.-P., Carey, S., Ribas, I., Tinetti, G., 2008. Primary Transit of the Planet HD 189733b at 3.6 and 5.8 μm . *The Astrophysical Journal* 677, 1343.

- Beaulieu, J.-P., Kipping, D. M., Batista, V., Tinetti, G., Ribas, I., Carey, S., Noriega-Crespo, J. A., Griffith, C. A., Campanella, G., Dong, S., Tennyson, J., Barber, R. J., Deroo, P., Fossey, S. J., Liang, D., Swain, M. R., Yung, Y., Allard, N., 2010. Water in HD 209458b's atmosphere from 3.6-8 μm IRAC photometric observations in primary transit. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 409, 963–974.
- Beaulieu, J.-P., Tinetti, G., Kipping, D. M., Ribas, I., Barber, R. J., Cho, J. Y.-K., Polichtchouk, I., Tennyson, J., Yurchenko, S. N., Griffith, C. A., Batista, V., Waldmann, I., Miller, S., Carey, S., Mousis, O., Fossey, S. J., Aylward, A., Apr. 2011. Methane in the Atmosphere of the Transiting Hot Neptune GJ 436b? *The Astrophysical Journal* 731, 16.
- Blanc, A., 1908. Recherches sur les mobilités des ions dans les gaz. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 7 (1), 825–839.
- Borghi, R., Destriau, M., 1995. *La combustion et les flammes*. Editions Technip.
- Bounaceur, R., Da Costa, I., Fournet, R., Billaud, F., Battin-Leclerc, F., 2005. Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *International Journal of Chemical Kinetics* 37 (1), 25–49.
- Bounaceur, R., Glaude, P., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., Jay, S., Cruz, A., 2007. Kinetic modelling of a surrogate diesel fuel applied to 3D auto-ignition in HCCI engines. *International Journal of Vehicle Design* 44 (1), 124–142.
- Bounaceur, R., Herbinet, O., Fournet, R., Glaude, P., Battin-Leclerc, F., Pires da Cruz, A., Yahyaoui, M., Truffin, K., Moreac, G., 2010. Modeling the laminar flame speed of natural gas and gasoline surrogates. *SAE Technical Paper*, 01–0546.
- Brillet, J., Parisot, J., Dobrijevic, M., Leflochmoen, E., Toubanc, D., 1996. A three-dimensional simulation of transmitted light through planetary atmospheres using Monte-Carlo methods. *Advances in Space Research* 17 (11), 223–226.
- Brown, M. J., Smith, D. B., 1994. Aspects of nitrogen flame chemistry revealed by burning velocity modeling. *Symposium (International) on Combustion* 25 (1), 1011 – 1018, twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078406807381>
- Bruno, G., 1584. *L'infini, l'Univers et les Mondes*.
- Burrows, A., Budaj, J., Hubeny, I., 2008. Theoretical spectra and light curves of close-in extrasolar giant planets and comparison with data. *The Astrophysical Journal* 678, 1436.
- Burrows, A., Hubeny, I., Budaj, J., Knutson, H., Charbonneau, D., 2007. Theoretical spectral models of the planet HD 209458b with a thermal inversion and water emission bands. *The Astrophysical Journal Letters* 668, L171.
- Burrows, A., Sharp, C., 1999. Chemical equilibrium abundances in brown dwarf and extrasolar giant planet atmospheres. *The Astrophysical Journal* 512, 843.

- Burton, G., Chan, W., Cooper, G., Brion, C., 1993. The electronic absorption spectrum of NH_3 in the valence shell discrete and continuum regions. absolute oscillator strengths for photoabsorption (5-200 eV). *Chemical Physics* 177 (1), 217–231.
- Cabannes, J., Rocard, Y., 1929. La diffusion moléculaire de la lumière. Vol. 16. Les Presses Universitaires de France.
- Caridade, P., Rodrigues, S., Sousa, F., Varandas, A., 2005. Unimolecular and bimolecular calculations for HN_2 . *The Journal of Physical Chemistry A* 109 (10), 2356–2363.
- Chan, W., Cooper, G., Brion, C., 1992. Absolute optical oscillator strengths (11-20 eV) and transition moments for the photoabsorption of molecular hydrogen in the Lyman and Werner bands. *Chemical Physics* 168 (2-3), 375–388.
- Chan, W., Cooper, G., Brion, C., 1993a. Absolute optical oscillator strengths for the photoabsorption of nitric oxide (5-30 eV) at high resolution. *Chemical Physics* 170 (1), 111–121.
- Chan, W., Cooper, G., Brion, C., 1993b. The electronic spectrum of water in the discrete and continuum regions. absolute optical oscillator strengths for photoabsorption (6-200 eV). *Chemical Physics* 178 (1-3), 387 – 400.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030101049385078M>
- Chan, W., Cooper, G., Sodhi, R., Brion, C., 1993c. Absolute optical oscillator strengths for discrete and continuum photoabsorption of molecular nitrogen (11-200 eV). *Chemical Physics* 170 (1), 81–97.
- Chang, A. H. H., Mebel, A. M., Yang, X.-M., Lin, S. H., Lee, Y. T., 1998. Ab initio/rrkm approach toward the understanding of ethylene photodissociation. *The Journal of Chemical Physics* 109 (7), 2748–2761.
- Charbonneau, D., Allen, L. E., Megeath, S. T., Torres, G., Alonso, R., Brown, T. M., Gilliland, R. L., Latham, D. W., Mandushev, G., O'Donovan, F. T., Sozzetti, A., 2005. Detection of thermal emission from an extrasolar planet. *The Astrophysical Journal* 626 (1), 523.
- Charbonneau, D., Brown, T., Noyes, R., Gilliland, R., 2002. Detection of an extrasolar planet atmosphere. *The Astrophysical Journal* 568, 377.
- Charbonneau, D., Knutson, H., Barman, T., Allen, L., Mayor, M., Megeath, S., Queloz, D., Udry, S., 2008. The broadband infrared emission spectrum of the exoplanet HD 189733b. *The Astrophysical Journal* 686, 1341.
- Chen, F., Judge, D., Wu, C., Caldwell, J., 1999. Low and room temperature Photoabsorption cross sections of NH_3 in the UV region. *Planetary and Space Science* 47, 261–266.
- Chen, F., Wu, C., 2004. Temperature-dependent photoabsorption cross sections in the VUV-UV region. I. Methane and ethane. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 85 (2), 195–209.

- Cheng, B., Lu, H., Chen, H., Bahou, M., Lee, Y., Mebel, A., Lee, L., Liang, M., Yung, Y., 2006. Absorption cross sections of NH_3 , NH_2D , NHD_2 , and ND_3 in the spectral range 140–220 nm and implications for planetary isotopic fractionation. *The Astrophysical Journal* 647, 1535–1542.
- Cho, J., Menou, K., Hansen, B., Seager, S., 2003. The changing face of the extrasolar giant planet HD 209458b. *The Astrophysical Journal Letters* 587, L117.
- Cho, J., Menou, K., Hansen, B., Seager, S., 2008. Atmospheric circulation of close-in extrasolar giant planets. I. Global, barotropic, adiabatic simulations. *The Astrophysical Journal* 675, 817.
- Cody, R., Sabetydzvonik, M., Jackson, W., 1977. Laser-induced fluorescence of $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$ produced by photolysis of C_2N_2 at 160 nm. *Journal of Chemical Physics* 66 (5), 2145–2152.
- Cooper, C., Showman, A., 2005. Dynamic meteorology at the photosphere of HD 209458b. *The Astrophysical Journal Letters* 629, L45.
- Cooper, C., Showman, A., 2006. Dynamics and disequilibrium carbon chemistry in hot Jupiter atmospheres, with application to HD 209458b. *The Astrophysical Journal* 649, 1048.
- Cooper, G., Anderson, J., Brion, C., 1996. Absolute photoabsorption and photoionization of formaldehyde in the VUV and soft X-ray regions (3–200 eV). *Chemical Physics* 209 (1), 61–77.
- Cooper, G., Burton, G., Brion, C., 1995a. Absolute UV and soft X-ray photoabsorption of acetylene by high resolution dipole (e, e) spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 73 (2), 139–148.
- Cooper, G., Olney, T., Brion, C., 1995b. Absolute UV and soft X-ray photoabsorption of ethylene by high resolution dipole (e, e) spectroscopy. *Chemical Physics* 194 (1), 175–184.
- Coppens, F., De Ruyck, J., Konnov, A., 2007. The effects of composition on burning velocity and nitric oxide formation in laminar premixed flames of $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$. *Combustion and Flame* 149 (4), 409–417.
- Dagaut, P., Glarborg, P., Alzueta, M., 2008. The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (1), 1–46.
- De Ferrieres, S., El Bakali, A., Lefort, B., Montero, M., Pauwels, J., 2008. Experimental and numerical investigation of low-pressure laminar premixed synthetic natural gas/ O_2/N_2 and natural gas/ $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ flames. *Combustion and Flame* 154 (3), 601–623.
- Dean, A., Bozzelli, J., 2000. Gas-phase combustion chemistry. Springer-Verlag Inc, 125–341.
- Deming, D., Seager, S., Richardson, L., Harrington, J., 2005. Infrared radiation from an extrasolar planet. *Nature* 434 (7034), 740–743.

- Désert, J., Lecavelier des Etangs, A., Hébrard, G., Sing, D., Ehrenreich, D., Ferlet, R., Vidal-Madjar, A., 2009. Search for carbon monoxide in the atmosphere of the transiting exoplanet HD 189733b. *The Astrophysical Journal* 699, 478.
- Dirrenberger, P., Le Gall, H., Bounaceur, R., Herbinet, O., Glaude, P., Konnov, A., Battin-Leclerc, F., 2011. Measurements of laminar burning velocity for components of natural gas. *Energy & Fuels*.
- Dobrijevic, M., 1996. Etude de la physico-chimie de l'atmosphère de Neptune. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux 1, Bordeaux, France.
- Dobrijevic, M., Carrasco, N., Hébrard, E., Pernot, P., 2008. Epistemic bimodality and kinetic hypersensitivity in photochemical models of Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science* 56, 1630–1643.
- Dobrijevic, M., Cavalié, T., Billebaud, F., Jul. 2011. A methodology to construct a reduced chemical scheme for 2D-3D photochemical models : Application to Saturn. *Icarus* 214, 275–285.
- Dobrijevic, M., Cavalié, T., Hébrard, E., Billebaud, F., Hersant, F., Selsis, F., 2010a. Key reactions in the photochemistry of hydrocarbons in Neptune's stratosphere. *Planetary and Space Science* 58, 1555–1566.
- Dobrijevic, M., Hébrard, E., Plessis, S., Carrasco, N., Pernot, P., Bruno-Claeys, M., 2010b. Comparison of methods for the determination of key reactions in chemical systems : Application to Titan's atmosphere. *Advances in Space Research* 45 (1), 77–91.
- Dobrijevic, M., Ollivier, J., Billebaud, F., Brillet, J., Parisot, J., 2003. Effect of chemical kinetic uncertainties on photochemical modeling results : Application to Saturn's atmosphere. *Astronomy and Astrophysics* 398 (1), 335–344.
- Dobrijevic, M., Parisot, J., 1998. Effect of chemical kinetics uncertainties on hydrocarbon production in the stratosphere of Neptune. *Planetary and Space Science* 46 (5), 491–505.
- El Bakali, A., Pillier, L., Desgroux, P., Lefort, B., Gasnot, L., Pauwels, J. F., da Costa, I., 2006. NO prediction in natural gas flames using gdf-kin® 3.0 mechanism ncn and hcn contribution to prompt-no formation. *Fuel* 85 (7, 8), 896 – 909.
- Eng, R., Lambert, H., Fei, R., Carrington, T., Filseth, S., 1996. Energy disposal in CN (A (2)Pi) produced in the 157 nm photodissociation of C₂N₂. *Chemical Physics Letters* 261 (6), 651–658.
- Fahr, A., Hassanzadeh, P., Atkinson, D., 1998. Ultraviolet absorption spectrum and cross-sections of vinyl (C₂H₃) radical in the 225-238 nm region. *Chemical Physics* 236 (1-3), 43–51.
- Fahr, A., Nayak, A., 1994. Temperature dependent ultraviolet absorption cross sections of 1, 3-butadiene and butadiyne. *Chemical physics* 189 (3), 725–731.

- Ferradaz, T., Bénilan, Y., Fray, N., Jolly, A., Schwell, M., Gazeau, M., Jochims, H., 2009. Temperature-dependent photoabsorption cross-sections of cyanoacetylene and diacetylene in the mid-and vacuum-uv : Application to titan's atmosphere. *Planetary and Space Science* 57 (1), 10–22.
- Fillion, J., Ruiz, J., Yang, X., Castillejo, M., Rostas, F., Lemaire, J., 2004. High resolution photoabsorption and photofragment fluorescence spectroscopy of water between 10.9 and 12 eV. *The Journal of Chemical Physics* 120, 6531.
- Fortney, J., Cooper, C., Showman, A., Marley, M., Freedman, R., 2006. The influence of atmospheric dynamics on the infrared spectra and light curves of hot Jupiters. *The Astrophysical Journal* 652, 746.
- Fortney, J., Lodders, K., Marley, M., Freedman, R., 2008a. A unified theory for the atmospheres of the hot and very hot Jupiters : Two classes of irradiated atmospheres. *The Astrophysical Journal* 678, 1419.
- Fortney, J., Marley, M., Saumon, D., Lodders, K., 2008b. Synthetic spectra and colors of young giant planet atmospheres : Effects of initial conditions and atmospheric metallicity. *The Astrophysical Journal* 683, 1104.
- Fournet, R., Baugé, J., Battin-Leclerc, F., 1999. Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1, 3-butadiene. *International journal of chemical kinetics* 31 (5), 361–379.
- Fuller, E. N., Schettler, P. D., Giddings, J. C., 1966. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry* 58 (5), 18–27.
- Gans, B., Boye-Peronne, S., Broquier, M., Delsaut, M., Douin, S., Fellows, C. E., Halvick, P., Loison, J.-C., Lucchese, R. R., Gauyacq, D., 2011. Photolysis of methane revisited at 121.6 nm and at 118.2 nm : quantum yields of the primary products, measured by mass spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 8140–8152.
- Gear, C., 1971. Numerical initial value problems in ordinary differential equations. Prentice-Hall series in automatic computation. Prentice-Hall.
- Generalov, N., Losev, S., Maksimenko, V., 1963. Absorption of ultraviolet radiation by strongly heated carbon dioxide gas. *Optics and Spectroscopy* 15, 12–14.
- Gilbert, R., Luther, K., Troe, J., 1983. Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 87 (2), 169–177.
- Gladstone, G., Allen, M., Yung, Y., 1996. Hydrocarbon photochemistry in the upper atmosphere of Jupiter. *Icarus* 119 (1), 1–52.
- Glaude, P., Marinov, N., Koshiishi, Y., Matsunaga, N., Hori, M., 2005. Kinetic modeling of the mutual oxidation of NO and larger alkanes at low temperature. *Energy & Fuels* 19 (5), 1839–1849.
- Golden, D., 2008. Yet another look at the reaction $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} = \text{CH}_4 + \text{M}$. *International Journal of Chemical Kinetics* 40 (6), 310–319.

- Goose, E., Burcat, A., Ruscic, R., 2010.
- Grevesse, N., Sauval, A., 1998. Standard solar composition. *Space Science Reviews* 85 (1), 161–174.
- Grillmair, C., Burrows, A., Charbonneau, D., Armus, L., Stauffer, J., Meadows, V., Van Cleve, J., Von Braun, K., Levine, D., 2008. Strong water absorption in the dayside emission spectrum of the planet HD 189733b. *Nature* 456 (7223), 767–769.
- Guillot, T., Burrows, A., Hubbard, W., Lunine, J., Saumon, D., 1996. Giant planets at small orbital distances. *The Astrophysical Journal Letters* 459, L35.
- Guillot, T., Showman, A., 2002. Atmospheric circulation and tides of “51 Pegasus b-like” planets. *Astronomy and Astrophysics* 385 (1), 166–180.
- Hampson Jr, R., McNesby, J., 1965. Vacuum-ultraviolet photolysis of ethane at high temperature. *The Journal of Chemical Physics* 42, 2200–2208.
- Hauschildt, P., Allard, F., Baron, E., 1999. The NEXTGEN model atmosphere grid for $3000 \leq T_{\text{eff}} \leq 10,000$ K. *The Astrophysical Journal* 512, 377.
- Hébrard, E., Dobrijevic, M., Bénilan, Y., Raulin, F., 2006. Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan’s atmosphere : A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews* 7 (4), 211–230.
- Hébrard, E., Dobrijevic, M., Bénilan, Y., Raulin, F., 2007. Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan’s atmosphere : First consequences. *Planetary and Space Science* 55 (10), 1470–1489.
- Hébrard, E., Dobrijevic, M., Loison, J. C., Bergeat, A., Hickson, K. M., May 2012. Neutral production of hydrogen isocyanide (HNC) and hydrogen cyanide (HCN) in Titan’s upper atmosphere. *Astronomy and Astrophysics* 541, A21.
- Hébrard, E., Dobrijevic, M., Pernot, P., Carrasco, N., Bergeat, A., Hickson, K. M., Canosa, A., Le Picard, S. D., Sims, I. R., 2009. How Measurements of Rate Coefficients at Low Temperature Increase the Predictivity of Photochemical Models of Titan’s Atmosphere. *Journal of Physical Chemistry* 113 (42), 11227–11237.
- Heng, K., Menou, K., Phillipps, P. J., Jun. 2011. Atmospheric circulation of tidally locked exoplanets : a suite of benchmark tests for dynamical solvers. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 413, 2380–2402.
- Herron, J., 1999. Evaluated chemical kinetics data for reactions of n (^2d), n (^2p), and N_2 ($\text{a}^3\sigma\text{u}^+$) in the gas phase. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 28 (5), 1453–1483.
- Hidaka, Y., Higashihara, T., Ninomiya, N., Masaoka, H., Nakamura, T., Kawano, H., 1996. Shock tube and modeling study of 1, 3-butadiene pyrolysis. *International journal of chemical kinetics* 28 (2), 137–151.
- Hindmarsh, A., 1983. Odepack, a systematized collection of ode solvers. *IMACS Transactions on Scientific Computation* 1, 55–64.

- Hinshelwood, C., 1926. On the theory of unimolecular reactions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 113 (763), 230–233.
- Hochanadel, C., Sworski, T., Ogren, P., 1980. Ultraviolet spectrum and reaction kinetics of the formyl radical. *The Journal of Physical Chemistry* 84 (3), 231–235.
- Holland, D., Shaw, D., Hayes, M., Shpinkova, L., Rennie, E., Karlsson, L., Baltzer, P., Wannberg, B., 1997. A photoabsorption, photodissociation and photoelectron spectroscopy study of C_2H_4 and C_2D_4 . *Chemical Physics* 219 (1), 91–116.
- Howard, A., Marcy, G. W., Bryson, S. T., Jenkins, J. M., Rowe, J. F., Batalha, N. M., Borucki, W. J., Koch, D. G., Dunham, E. W., Gautier, III, T. N., Van Cleve, J., Cochran, W. D., Latham, D. W., Lissauer, J. J., Torres, G., Brown, T. M., Gilliland, R. L., Buchhave, L. A., Caldwell, D. A., Christensen-Dalsgaard, J., Ciardi, D., Fressin, F., Haas, M. R., Howell, S. B., Kjeldsen, H., Seager, S., Rogers, L., Sasselov, D. D., Steffen, J. H., Basri, G. S., Charbonneau, D., Christiansen, J., Clarke, B., Dupree, A., Fabrycky, D. C., Fischer, D. A., Ford, E. B., Fortney, J. J., Tarter, J., Girouard, F. R., Holman, M. J., Johnson, J. A., Klaus, T. C., Machalek, P., Moorhead, A. V., Morehead, R. C., Ragozzine, D., Tenenbaum, P., Twicken, J. D., Quinn, S. N., Isaacson, H., Shporer, A., Lucas, P. W., Walkowicz, L. M., Welsh, W. F., Boss, A., Devore, E., Gould, A., Smith, J. C., Morris, R. L., Prsa, A., Morton, T. D., Aug. 2012. Planet Occurrence within 0.25 AU of Solar-type Stars from Kepler. *The Astrophysical Journal Supplement Series* 201, 15.
- Huebner, W., Keady, J., Lyon, S., 1992. *Solar photo rates for planetary atmospheres and atmospheric pollutants*. Kluwer Academic Pub.
- Huestis, D. L., Berkowitz, J., 2010. Critical evaluation of the photoabsorption cross section of CO_2 from 0.125 to 201.6 nm at room temperature. *Advances in Geosciences* 25, 229–242.
- Huffman, R., 1969. Absorption cross-sections of atmospheric gases for use in aeronomy. *Canadian Journal of Chemistry* 47 (10), 1823–1834.
- Huitson, C. M., Sing, D. K., Vidal-Madjar, A., Ballester, G. E., Lecavelier des Etangs, A., Désert, J.-M., Pont, F., Feb. 2012. Temperature-Pressure Profile of the hot Jupiter HD 189733b from HST Sodium Observations : Detection of Upper Atmospheric Heating. *ArXiv e-prints*.
- Iida, Y., Carnovale, F., Daviel, S., Brion, C., 1986. Absolute oscillator strengths for photoabsorption and the molecular and dissociative photoionization of nitric oxide. *Chemical Physics* 105 (1-2), 211–225.
- Iro, N., Bézard, B., Guillot, T., Jun. 2005. A time-dependent radiative model of HD 209458b. *Astronomy and Astrophysics* 436, 719–727.
- Iro, N., Deming, L. D., Mar. 2010. A Time-Dependent Radiative Model for the Atmosphere of the Eccentric Exoplanets. *The Astrophysical Journal* 712, 218–225.

- Isaksen, I. S. A., Midtbo, K. H., Sunde, J., Crutzen, P. J., 1977. A simplified method to include molecular scattering and reflection in calculations of photon fluxes and photodissociation rates. *Geophysica Norvegica* 31, 11–26.
- Ityakov, D., Linnartz, H., Ubachs, W., 2008. Deep-uv absorption and rayleigh scattering of carbon dioxide. *Chemical Physics Letters* 462, 31–24.
- Jackson, W., Halpern, J., 1979. Multiphoton ultraviolet photodissociation of CN. *The Journal of Chemical Physics* 70, 2373.
- Jensen, R., Guettler, R., Lyman, J., 1997. The ultraviolet absorption spectrum of hot carbon dioxide. *Chemical physics letters* 277 (4), 356–360.
- Kameta, K., Kouchi, N., Ukai, M., Hatano, Y., 2002. Photoabsorption, photoionization, and neutral-dissociation cross sections of simple hydrocarbons in the vacuum ultraviolet range. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 123 (2-3), 225–238.
- Kameta, K., Machida, S., Kitajima, M., Ukai, M., Kouchi, N., Hatano, Y., Ito, K., 1996. Photoabsorption, photoionization, and neutral-dissociation cross sections of C₂H₆ and C₃H₈ in the extreme-uv region. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 79 (0), 391 – 393, proceedings of the 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics.
- Kee, R., Rupley, F., Meeks, E., Miller, J., 1996. CHEMKIN-III : A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics. Sandia National Laboratories Livermore, CA.
- Khamaganov, V., Karunanandan, R., Rodriguez, A., Crowley, J., 2007. Photolysis of ch₃c(o)ch₃ (248 nm, 266 nm), ch₃c(o)c₂h₅ (248 nm) and ch₃c(o)br (248 nm) : pressure dependent quantum yields of CH₃ formation. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (31), 4098–4113.
- Knutson, H., Charbonneau, D., Cowan, N., Fortney, J., Showman, A., Agol, E., Henry, G., Everett, M., Allen, L., 2009. Multiwavelength constraints on the day-night circulation patterns of HD 189733b. *The Astrophysical Journal* 690, 822.
- Knutson, H., Charbonneau, D., Noyes, R., Brown, T., Gilliland, R., 2007a. Using stellar limb-darkening to refine the properties of HD 209458b. *The Astrophysical Journal* 655, 564.
- Knutson, H. A., Charbonneau, D., Allen, L. E., Fortney, J. J., Agol, E., Cowan, N. B., Showman, A. P., Cooper, C. S., Megeath, S. T., 2007b. A map of the day–night contrast of the extrasolar planet HD 189733b. *Nature* 447 (7141), 183–186.
- Ko, T., Marshall, P., Fontijn, A., 1990. Rate coefficients for the H + NH₃ reaction over a wide temperature range. *Journal of Physical Chemistry* 94 (4), 1401–1404.
- Kockarts, G., 2000. *Aéronomie : Physique et Chimie de l’atmosphère*. De Boeck Université.
- Konnov, A. A., 2000. Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons. In : 28-th Symposium (Int.) on Combustion. Abstr. Symp. Pap. p. 317.

- Konnov, A. A., 2009. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism. *Combustion and Flame* 156 (11), 2093–2105.
- Konnov, A. A., De Ruyck, J., 1999a. Kinetic modeling of nitrogen oxides decomposition at flame temperatures. *Combustion Science and Technology* 149 (1-6), 53–78.
- Konnov, A. A., De Ruyck, J., 1999b. Upper Limit Rate Constants for the Reactions of NH and NH₂ Radicals with N₂O Derived from the Kinetic Modeling of Hydrogen Oxidation by Nitrous Oxide. In : *Mediterranean Combustion Symposium*. pp. 679–690.
- Konnov, A. A., De Ruyck, J., 2000a. In : *16th International Symposium on Gas Kinetics*, Cambridge, Abstr. Symp. Pap. PC10.
- Konnov, A. A., De Ruyck, J., 2000b. Kinetic modeling of the thermal decomposition of ammonia. *Combustion Science and Technology* 152 (1), 23–37.
- Konnov, A. A., De Ruyck, J., 2001a. *Combustion and Flame* 125, 1249–1255.
- Konnov, A. A., De Ruyck, J., 2001b. Kinetic modeling of the decomposition and flames of hydrazine. *Combustion and Flame* 124 (1-2), 106–126.
- Koshi, M., Yoshimura, M., Matsui, H., 1991. Photodissociation of o₂ and co₂ from vibrationally excited states at high temperatures. *Chemical Physics Letters* 176 (6), 519 – 525.
- Langland-Shula, L., Vogt, S., Charbonneau, D., Butler, P., Marcy, G., 2009. A HIRES/Keck Spectroscopic Investigation of the Measurement of Sodium in the Atmosphere of HD 209458b. *The Astrophysical Journal* 696, 1355.
- Lee, A., Yung, Y., Cheng, B., Bahou, M., Chung, C., Lee, Y., 2001. Enhancement of deuterated ethane on Jupiter. *The Astrophysical Journal Letters* 551, L93.
- Lee, L., 1980. CN (A 2Πi → X 2Σ+) and CN (B 2Σ+ → X 2Σ+) yields from HCN photodissociation. *The Journal of Chemical Physics* 72, 6414.
- Liang, M., Parkinson, C., Lee, A., Yung, Y., Seager, S., 2003. Source of Atomic Hydrogen in the Atmosphere of HD 209458b. *The Astrophysical Journal Letters* 596, L247.
- Liang, M., Seager, S., Parkinson, C., Lee, A., Yung, Y., 2004. On the insignificance of photochemical hydrocarbon aerosols in the atmospheres of close-in extrasolar giant planets. *The Astrophysical Journal Letters* 605, L61.
- Lias, S. G., Collin, G. J., Rebert, R. E., Ausloos, P., 1970. Photolysis of Ethane at 11.6–11.8 eV. *The Journal of Chemical Physics* 52 (4), 1841–1851.
- Lindemann, F., Arrhenius, S., Langmuir, I., Dhar, N., Perrin, J., Lewis, W., 1922. Discussion on “the radiation theory of chemical action”. *Transactions of the Faraday Society* 17, 598–606.
- Lindstedt, R., Maurice, L., 1996. Detailed kinetic modelling of toluene combustion. *Combustion science and technology* 120 (1-6), 119–167.

- Lindzen, R., 1971. Tides and gravity waves in the upper atmosphere (internal gravity waves and tidal oscillations excitation mechanism in upper atmosphere). *Mesospheric Models and Related Experiments*, 122–130.
- Line, M., Liang, M., Yung, Y., 2010. High-temperature Photochemistry in the Atmosphere of HD 189733b. *The Astrophysical Journal* 717, 496.
- Line, M., Vasisht, G., Chen, P., Angerhausen, D., Yung, Y., 2011. Thermochemical and Photochemical Kinetics in Cooler Hydrogen-dominated Extrasolar Planets : A Methane-poor GJ 436b ? *The Astrophysical Journal* 738, 32.
- Lodders, K., 2004. Brown dwarfs—faint at heart, rich in chemistry. *Science* 303 (5656), 323–324.
- Lodders, K., Fegley, B., 2002. Atmospheric Chemistry in Giant Planets, Brown Dwarfs, and Low-Mass Dwarf Stars : I. Carbon, Nitrogen, and Oxygen. *Icarus* 155 (2), 393–424.
- Lodders, K., Palme, H., 2009. Solar system elemental abundances in 2009. *Meteoritics and Planetary Science Supplement* 72, 5154.
- Loison, J.-C., Kable, S. H., Houston, P. L., Burak, I., 1991. Photofragment Excitation Spectroscopy of the Formyl (HCO/DCO) Radical : Linewidths and Predissociation Rates of the A(A") State. *Journal of Chemical Physics* 94, 1796–1802.
- Lucrèce, -55 av J.-C. *De Rerum Natura*.
- Madhusudhan, N., Harrington, J., Stevenson, K., Nymeyer, S., Campo, C., Wheatley, P., Deming, D., Blecic, J., Hardy, R., Lust, N., et al., 2011. A high C/O ratio and weak thermal inversion in the atmosphere of exoplanet WASP-12b. *Nature* 469 (7328), 64–67.
- Madhusudhan, N., Seager, S., 2009. A Temperature and Abundance Retrieval Method for Exoplanet Atmospheres. *The Astrophysical Journal* 707, 24.
- Madhusudhan, N., Seager, S., 2010. On the inference of thermal inversions in hot jupiter atmospheres. *The Astrophysical Journal* 725 (1), 261.
- Madhusudhan, N., Seager, S., 2011. High Metallicity and Non-equilibrium Chemistry in the Dayside Atmosphere of hot-Neptune GJ 436b. *The Astrophysical Journal* 729, 41.
- Manion, J. A., Huie, R. E., Levin, R. D., Jr., D. R. B., Orkin, V. L., Tsang, W., McGivern, W. S., Hudgens, J. W., Knyazev, V. D., and E. Chai, D. B. A., Tereza, A. M., Lin, C.-Y., Allison, T. C., Mallard, W. G., Westley, F., Herron, J. T., Hampson, R. F., Frizzell, D. H., 2008. Nist chemical kinetics database, nist standard reference database 17.
- Mayor, M., Queloz, D., 1995. A jupiter-mass companion to a solar-type star. *Nature* 378 (6555), 355–359.
- Mazeh, T., Naef, D., Torres, G., Latham, D., Mayor, M., Beuzit, J., Brown, T., Buchhave, L., Burnet, M., Carney, B., et al., 2000. The spectroscopic orbit of the planetary companion transiting HD 209458. *The Astrophysical Journal Letters* 532, L55.

- McBride, B., Gordon, S., Reno, M., 1993. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species. NASA Technical Memorandum 4513.
- McNesby, J., Tanaka, I., Okabe, H., 1962. Vacuum ultraviolet photochemistry. III. Primary processes in the vacuum ultraviolet photolysis of water and ammonia. *The Journal of Chemical Physics* 36, 605.
- Mebel, A. M., Lin, M. C., Morokuma, K., 1998. Ab initio MO and TST Calculations for the Rate Constant of the $\text{HNO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{NO}$ Reaction. *International Journal of Chemical Kinetics* 30.
- Meller, R., Moortgat, G., 2000. Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225–375 nm. *Journal of Geophysical Research* 105 (D6), 7089–7101.
- Menou, K., Rauscher, E., 2009. Atmospheric circulation of hot jupiters : a shallow three-dimensional model. *The Astrophysical Journal* 700, 887.
- Merienne, M., Jenouvrier, A., Coquart, B., Lux, J., 1997. The NO_2 absorption spectrum. iv : The 200–400 nm region at 220 K. *Journal of Atmospheric Chemistry* 27 (3), 219–232.
- Michael, J., Sutherland, J., Klemm, R., 1986. Rate constant for the reaction $\text{H} + \text{NH}_3$, over the temperature range, 750–1777 K. *The Journal of Physical Chemistry* 90 (3), 497–500.
- Miller, J., Melius, C., 1992. Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels. *Combustion and flame* 91 (1), 21–39.
- Miller-Ricci Kempton, E., Rauscher, E., Jun. 2012. Constraining High-speed Winds in Exoplanet Atmospheres through Observations of Anomalous Doppler Shifts during Transit. *The Astrophysical Journal* 751, 117.
- Moses, J., Allen, M., Gladstone, G., 1995a. Nitrogen and oxygen photochemistry following SL9. *Geophysical Research Letters* 22 (12), 1601–1604.
- Moses, J., Allen, M., Gladstone, G., 1995b. Post-SL9 sulfur photochemistry on Jupiter. *Geophysical Research Letters* 22 (12), 1597–1600.
- Moses, J., Bézard, B., Lellouch, E., Gladstone, G., Feuchtgruber, H., Allen, M., 2000a. Photochemistry of Saturn's Atmosphere : I. Hydrocarbon Chemistry and Comparisons with ISO Observations. *Icarus* 143 (2), 244–298.
- Moses, J., Lellouch, E., Bézard, B., Gladstone, G., Feuchtgruber, H., Allen, M., 2000b. Photochemistry of Saturn's Atmosphere : II. Effects of an Influx of External Oxygen. *Icarus* 145 (1), 166–202.
- Moses, J., Visscher, C., Fortney, J., Showman, A., Lewis, N., Griffith, C., Klippenstein, S., Shabram, M., Friedson, A., Marley, M., et al., 2011. Disequilibrium Carbon, Oxygen, and Nitrogen Chemistry in the Atmospheres of HD 189733b and HD 209458b. *The Astrophysical Journal* 737, 15.

- Moses, J. I., 1996. in *The Collision of Comet Shoemaker-Levy 9 and Jupiter*. ed. H. A. Weaver, K. S. Noll, P. D. Feldman (Cambridge, UK : Cambridge Univ. Press).
- Mota, R., Parafita, R., Giuliani, A., Hubin-Franskin, M., Lourenco, J., Garcia, G., Hoffmann, S., Mason, N., Ribeiro, P., Raposo, M., et al., 2005. Water VUV electronic state spectroscopy by synchrotron radiation. *Chemical Physics Letters* 416 (1-3), 152–159.
- Mount, G., Moos, H., 1978. Photoabsorption cross sections of methane and ethane, 1380–1600 Å, at T equals 295 K and T equals 200 K. *The Astrophysical Journal* 224, L35–L38.
- Oehlschlaeger, M., Davidson, D., Jeffries, J., Hanson, R., 2004. Ultraviolet absorption cross-sections of hot carbon dioxide. *Chemical physics letters* 399 (4), 490–495.
- Okabe, H., 1978. *Photochemistry of small molecules*. Wiley New York.
- Okabe, H., 1981. Photochemistry of acetylene at 1470 Å. *The Journal of Chemical Physics* 75, 2772.
- Okabe, H., 1983. Photochemistry of acetylene at 1849 Å. *The Journal of Chemical Physics* 78 (3), 1312–1317.
- Olney, T., Cann, N., Cooper, G., Brion, C., 1997. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. *Chemical Physics* 223 (1), 59–98.
- Orkin, V., Huie, R., Kurylo, M., 1997. Rate constants for the reactions of OH with HFC-245cb ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$) and some fluoroalkenes (CH_2CHCF_3 , $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, and CF_2CF_2). *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (48), 9118–9124.
- Parkes, D., Paul, D., Quinn, C., Robson, R., 1973. The ultraviolet absorption by alkylperoxy radicals and their mutual reactions. *Chemical Physics Letters* 23 (3), 425 – 429.
- Parkinson, W. H., Rufus, J., Yoshino, K., 2003. Absolute absorption cross section measurements of CO_2 in the wavelength region 163–200 nm and the temperature dependence. *Chemical Physics* 290, 251–256.
- Peng, Z., Cailliez, F., Dobrijevic, M., Pernot, P., Apr. 2012. Null Variance Altitudes for the photolysis rate constants of species with barometric distribution : Illustration on Titan upper atmosphere modeling. *Icarus* 218, 950–955.
- Peng, Z., Dobrijevic, M., Hébrard, E., Carrasco, N., Pernot, P., 2010. Photochemical modeling of Titan atmosphere at the "10 percent uncertainty horizon". *Faraday discussions* 147, 137–153.
- Penndorf, R., 1957. Tables of the refractive index for standard air and the rayleigh scattering coefficient for the spectral region between 0.2 and 20.0 μm and their application to atmospheric optics. *Journal of the Optical Society of America* (1917–1983) 47, 176.
- Radhakrishnan, K., Hindmarsh, A., 1993. *Description and Use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations*. Lawrence Livermore National Laboratory Report.

- Rayleigh, L., 1871. On the scattering of light by small particles. *Philosophical Magazine* 41, 447–451.
- Redfield, S., Endl, M., Cochran, W., Koesterke, L., 2008. Sodium absorption from the exoplanetary atmosphere of hd 189733b detected in the optical transmission spectrum. *The Astrophysical Journal Letters* 673, L87.
- Reid, R., Prausnitz, J., Poling, B., 1988. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Book Company.
- Reynolds, W., 1986. *The Element Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis : Implementation in the Interactive Program STANJAN, Version 3*. Technical Report.
- Richardson, L. J., Harrington, J., Seager, S., Deming, D., 2006. A Spitzer Infrared Radius for the Transiting Extrasolar Planet HD 209458b. *The Astrophysical Journal* 649 (2), 1043.
- Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barbe, A., Benner, D. C., Bernath, P. F., Birk, M., Boudon, V., Brown, L. R., Campargue, A., Champion, J.-P., Chance, K., Coudert, L. H., Dana, V., Devi, V. M., Fally, S., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Kleiner, I., Lacome, N., Lafferty, W. J., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Mikhailenko, S. N., Miller, C. E., Moazzen-Ahmadi, N., Naumenko, O. V., Nikitin, A. V., Orphal, J., Perevalov, V. I., Perrin, A., Predoi-Cross, A., Rinsland, C. P., Rotger, M., Šimečková, M., Smith, M. A. H., Sung, K., Tashkun, S. A., Tennyson, J., Toth, R. A., Vandaele, A. C., Vander Auwera, J., Jun. 2009. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110, 533–572.
- Rowe, J., Matthews, J., Seager, S., Miller-Ricci, E., Sasselov, D., Kuschnig, R., Guenther, D., Moffat, A., Rucinski, S., Walker, G., et al., 2008. The very low albedo of an extrasolar planet : MOST space-based photometry of HD 209458. *The Astrophysical Journal* 689, 1345.
- Samson, J., Cairns, R., 1964. Absorption and photoionization cross sections of O₂ and N₂ at intense solar emission lines. *Journal of Geophysical Research* 69 (21), 4583–4590.
- Samson, J., Haddad, G., 1994. Total photoabsorption cross sections of H₂ from 18 to 113 eV. *JOSA B* 11 (2), 277–279.
- Sander, S. P., Friedl, R. R., Barker, J. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Wine, P. H., Abbatt, J. P. D., Burkholder, J. B., Kolb, C. E., Moortgat, G. K., Huie, R. E., Orkin, V. L., 2011. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 17*. NASA/JPL Publication.
- Sanz-Forcada, J., Micela, G., Ribas, I., Pollock, A. M. T., Eiroa, C., Velasco, A., Solano, E., García-Álvarez, D., Aug. 2011. Estimation of the XUV radiation onto close planets and their evaporation. *Astronomy and Astrophysics* 532, A6.
- Sato, K., Misawa, K., Kobayashi, Y., Matsui, M., Tsunashima, S., Kurosaki, Y., Takayanagi, T., 1999. Measurements of thermal rate constants for the reactions of N(²D, ²P)

- with C_2H_4 and C_2D_4 between 225 and 292 K. *The Journal of Physical Chemistry A* 103 (43), 8650–8656.
- Schneider, J., Dedieu, C., Le Sidaner, P., Savalle, R., Zolotukhin, I., 2011. Defining and cataloging exoplanets : the exoplanet.eu database. *Astronomy & Astrophysics* 532.
- Schultz, E., Shepherd, J., 1999. Validation of detailed reaction mechanisms for detonation simulation. California Institute of Technology, Graduate Aeronautical Laboratories, Technical Report FM99-5.
- Schulz, C., Koch, J., Davidson, D., Jeffries, J., Hanson, R., 2002. Ultraviolet absorption spectra of shock-heated carbon dioxide and water between 900 and 3050 k. *Chemical Physics Letters* 355, 82 – 88.
- Seager, S., Sasselov, D., 2000. Theoretical transmission spectra during extrasolar giant planet transits. *The Astrophysical Journal* 537, 916.
- Segura, A., Kasting, J., Meadows, V., Cohen, M., Scalo, J., Crisp, D., Butler, R., Tinetti, G., 2005. Biosignatures from earth-like planets around m dwarfs. *Astrobiology* 5 (6), 706–725.
- Segura, A., Krelove, K., Kasting, J., Sommerlatt, D., Meadows, V., Crisp, D., Cohen, M., Mlawer, E., 2003. Ozone concentrations and ultraviolet fluxes on earth-like planets around other stars. *Astrobiology* 3 (4), 689–708.
- Selsis, F., Wordsworth, R., Forget, F., 2011. Thermal phase curves of nontransiting terrestrial exoplanets I. Characterizing atmospheres. *Astronomy and astrophysics* 532.
- Sharp, C., Burrows, A., 2007. Atomic and molecular opacities for brown dwarf and giant planet atmospheres. *The Astrophysical Journal Supplement Series* 168, 140.
- Showman, A., Cooper, C., Fortney, J., Marley, M., 2008. Atmospheric circulation of hot Jupiters : Three-dimensional circulation models of HD 209458b and HD 189733b with simplified forcing. *The Astrophysical Journal* 682, 559.
- Showman, A., Fortney, J., Lian, Y., Marley, M., Freedman, R., Knutson, H., Charbonneau, D., 2009. Atmospheric circulation of hot Jupiters : Coupled radiative-dynamical general circulation model simulations of HD 189733b and HD 209458b. *The Astrophysical Journal* 699, 564.
- Sing, D., Désert, J., des Etangs, A., Ballester, G., Vidal-Madjar, A., Parmentier, V., Hebrard, G., Henry, G., 2009. Transit spectrophotometry of the exoplanet HD 189733b. *Astronomy and Astrophysics* 505, 891–899.
- Smith, G., Golden, D., Frenklach, M., Moriarty, N., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C., Hanson, R., Song, S., Gardiner Jr, W., V., L. V., Qin, Z., 1999. GRI-Mech 3.0. URL : http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.
- Smith, M., 1998. Estimation of a length scale to use with the quench level approximation for obtaining chemical abundances. *Icarus* 132 (1), 176–184.

- Smith III, F. L., Smith, C., 1972. Numerical evaluation of Chapman's grazing incidence integral ch (X, χ). *Journal of Geophysical Research* 77 (19), 3592–3597.
- Snellen, I. A. G., de Kok, R. J., de Mooij, E. J. W., Albrecht, S., Jun. 2010. The orbital motion, absolute mass and high-altitude winds of exoplanet HD209458b. *Nature* 465, 1049–1051.
- Southworth, J., 2008. Homogeneous studies of transiting extrasolar planets—I. Light-curve analyses. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 386 (3), 1644–1666.
- Southworth, J., 2010. Homogeneous studies of transiting extrasolar planets—III. Additional planets and stellar models. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*.
- Stark, G., Smith, P. L., Huber, K. P., Yoshino, K., Stevens, M. H., Ito, K., 1992. Absorption band oscillator strengths of n2 transitions between 95.8 and 99.4 nm. *Journal of Chemical Physics* 97, 4809–4814.
- Stark, G., Yoshino, K., Smith, P. L., Ito, K., 2007. Photoabsorption cross section measurements of CO₂ between 106.1 and 118.7 nm at 295 and 195 K. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 103, 67–73.
- Stevenson, K., Harrington, J., Nymeyer, S., Madhusudhan, N., Seager, S., Bowman, W., Hardy, R., Deming, D., Rauscher, E., Lust, N., 2010. Possible thermochemical disequilibrium in the atmosphere of the exoplanet GJ 436b. *Nature* 464 (7292), 1161–1164.
- Stewart, P., Larson, C., Golden, D., 1989. Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. 2. Application to ${}^2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$. *Combustion and Flame* 75 (1), 25–31.
- Stock, J., Boxe, C., Lehmann, R., Grenfell, J., Patzer, A., Rauer, H., Yung, Y., 2012. Chemical pathway analysis of the martian atmosphere : CO₂-formation pathways. *Icarus* 219 (1), 13–24.
- Stockwell, W., Calvert, J., 1978. The near ultraviolet absorption spectrum of gaseous HONO and N₂O₃. *Journal of Photochemistry* 8 (2), 193–203.
- Stone, P., 1976. The meteorology of the Jovian atmosphere. In : *IAU Colloq. 30 : Jupiter : Studies of the Interior, Atmosphere, Magnetosphere and Satellites*. Vol. 1. pp. 586–618.
- Swain, M., Bouwman, J., Akeson, R., Lawler, S., Beichman, C., 2008a. The mid-infrared spectrum of the transiting exoplanet HD 209458b. *The Astrophysical Journal* 674, 482.
- Swain, M., Tinetti, G., Vasisht, G., Deroo, P., Griffith, C., Bouwman, J., Chen, P., Yung, Y., Burrows, A., Brown, L., et al., october 2009a. Water, methane, and carbon dioxide present in the dayside spectrum of the exoplanet HD 209458b. *The Astrophysical Journal* 704, 1616.
- Swain, M., Vasisht, G., Tinetti, G., 2008b. The presence of methane in the atmosphere of an extrasolar planet. *Nature* 452 (7185), 329–331.

- Swain, M., Vasisht, G., Tinetti, G., Bouwman, J., Chen, P., Yung, Y., Deming, D., Deroo, P., January 2009b. Molecular signatures in the near-infrared dayside spectrum of HD 189733b. *The Astrophysical Journal Letters* 690, L114.
- Thielen, K., Roth, P., 1986. N atom measurements in high-temperature N₂ dissociation kinetics. *AIAA journal* 24, 1102–1105.
- Tinetti, G., Liang, M., Vidal-Madjar, A., Ehrenreich, D., Lecavelier des Etangs, A., Yung, Y., 2007a. Infrared transmission spectra for extrasolar giant planets. *The Astrophysical Journal Letters* 654, L99.
- Tinetti, G., Vidal-Madjar, A., Liang, M., Beaulieu, J., Yung, Y., Carey, S., Barber, R., Tennyson, J., Ribas, I., Allard, N., et al., 2007b. Water vapour in the atmosphere of a transiting extrasolar planet. *Nature* 448 (7150), 169–171.
- Troe, J., 1979. Predictive possibilities of unimolecular rate theory. *Journal of Physical Chemistry* 83 (1), 114–126.
- Troe, J., 1983. Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong Collision Rate Constants. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 87 (2), 161–169.
- Troe, J., 2011. The thermal dissociation/recombination reaction of hydrogen peroxide H₂O₂ (+M) → 2 OH (+M) III. : Analysis and representation of the temperature and pressure dependence over wide ranges. *Combustion and Flame* 158 (4), 594–601.
- Tsang, W., 1987. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 2. Methanol. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 16 (3), 471–508.
- Tsang, W., 1991. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry Part V. Propene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 20, 221.
- Tsang, W., Hampson, R., 1986. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 15 (3), 1087.
- Tsang, W., Herron, J., 1991. Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion I. Reactions Involving NO, NO, HNO, HNO, HCN and NO. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 20, 609.
- Turbiez, A., Pauwels, J., Desgroux, P., Sochet, L., Poitou, S., Perrin, M., 1998. GDF-Kin® A detailed kinetic mechanism for natural gas combustion modeling. In : 27th Symposium (international) on Combustion.
- Umemoto, H., Nakae, T., Hashimoto, H., Kongo, K., 1998. Reactions of N(²D) with methane and deuterated methanes. *Journal of Chemical Physics* 109 (14), 5844–5848.
- Vaghjiani, G., 1995. Laser photolysis studies of hydrazine vapor : 193 and 222-nm H-atom primary quantum yields at 296 K, and the kinetics of H + N₂H₄ reaction over the temperature range 222–657 K. *International Journal of Chemical Kinetics* 27 (8), 777–790.

- Vaghjiani, G. L., 1993. Ultraviolet absorption cross sections for N_2H_4 vapor between 191–291 nm and $\text{H}^{(2)}\text{S}$ quantum yield in 248 nm photodissociation at 296 K. *Journal of Chemical Physics* 98, 2123–2131.
- Van Dishoeck, E., Dalgarno, A., 1984. The dissociation of OH and OD in comets by solar radiation. *Icarus* 59 (3), 305–313.
- Vandaele, A., Hermans, C., Simon, P., Carleer, M., Colin, R., Fally, S., Merienne, M., Jenouvrier, A., Coquart, B., 1998. Measurements of the NO_2 absorption cross-section from 42 000 cm^{-1} to 10 000 cm^{-1} (238–1000 nm) at 220 K and 294 K. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 59 (3), 171–184.
- Venot, O., Hébrard, E., Agúndez, M., Dobrijevic, M., Selsis, F., Hersant, F., Iro, N., Bounaceur, R., oct 2012. A chemical model for the atmosphere of hot jupiters. *Astronomy & Astrophysics* 546, A43.
- Venot, O., Hébrard, E., Agundez, M., Dobrijevic, M., Selsis, F., Hersant, F., Iro, N., Bounaceur, R., 2013a. The nitrogen chemistry in hot Jupiters atmosphere. In : *The early evolution of the atmosphere of terrestrial planets*. Springer New York : Astrophysics and Space Proceedings, Vol. 38.
- Venot, O., Fray, N., Bénilan, Y., Gazeau, M.-C., Hébrard, E., Larcher, G., Schwell, M., Dobrijevic, M., Selsis, F., 2013b. High temperature measurements of VUV absorption cross-sections of CO_2 and application to exoplanets. *Astronomy & Astrophysics*, soumis.
- Vidal-Madjar, A., des Etangs, A., Désert, J., Ballester, G., Ferlet, R., Hébrard, G., Mayor, M., 2003. An extended upper atmosphere around the extrasolar planet HD209458b. *Nature* 422 (6928), 143–146.
- Vidal-Madjar, A., Désert, J., Etangs, A., Hébrard, G., Ballester, G., Ehrenreich, D., Ferlet, R., McConnell, J., Mayor, M., Parkinson, C., 2004. Detection of oxygen and carbon in the hydrodynamically escaping atmosphere of the extrasolar planet HD 209458b. *The Astrophysical Journal Letters* 604, L69.
- Visscher, C., Lodders, K., Fegley, Jr., B., Sep. 2006. Atmospheric Chemistry in Giant Planets, Brown Dwarfs, and Low-Mass Dwarf Stars. II. Sulfur and Phosphorus. *The Astrophysical Journal* 648, 1181–1195.
- Visscher, C., Lodders, K., Fegley, Jr., B., Jun. 2010. Atmospheric Chemistry in Giant Planets, Brown Dwarfs, and Low-mass Dwarf Stars. III. Iron, Magnesium, and Silicon. *The Astrophysical Journal* 716, 1060–1075.
- Wakelam, V., Herbst, E., Loison, J.-C., Smith, W., Chandrasekaran, V., Pavone, B., Adams, N., Bacchus-Montabonel, M.-C., Bergeat, A., Beroff, K., Bierbaum, V. M., Chabot, M., Dalgarno, A., van Dishoeck, E. F., Faure, A., Geppert, W. D., Gerlich, D., Galli, D., Hebrard, E., Hersant, F., Hickson, K. M., Honvault, P., Klippenstein, S. J., Le Picard, S., Nyman, G., Pernot, P., Schlemmer, S., Selsis, F., Sims, I. R., Talbi, D., Tennyson, J., Troe, J., Wester, R., Wiesenfeld, L., 2012. A KInetic Database for Astrochemistry (KIDA). *The Astrophysical Journal Supplement Series* 199, 21.

- Wang, H., Frenklach, M., 1997. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combustion and Flame* 110 (1), 173–221.
- Wang, H., Warner, S., Oehlschlaeger, M., Bounaceur, R., Biet, J., Glaude, P., Battin-Leclerc, F., 2010. An experimental and kinetic modeling study of the autoignition of $[\alpha]$ -methylnaphthalene/air and $[\alpha]$ -methylnaphthalene/n-decane/air mixtures at elevated pressures. *Combustion and Flame* 157 (10), 1976–1988.
- Westmoreland, P., Dean, A., Howard, J., Longwell, J., 1989. Propene oxidation at low and intermediate temperatures : a detailed chemical kinetic study. *Combustion and Flame* 77, 145.
- Wu, C., Chen, F., Judge, D., 2001. Measurements of temperature-dependent absorption cross sections of C_2H_2 in the VUV-UV region. *Journal of Geophysical Research* 106 (E4), 7629–7636.
- Wu, C., Chen, F., Judge, D., 2004. Temperature-dependent photoabsorption cross sections in the VUV-UV region : Ethylene. *Journal of Geophysical Research* 109 (E7), E07S15.
- Yoshino, K., Esmond, J. R., Parkinson, W. H., Ito, K., Matsui, T., 1996a. Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 180 nm. *Chemical Physics* 211, 387–391.
- Yoshino, K., Esmond, J. R., Parkinson, W. H., Ito, K., Matsui, T., 1997. Erratum : Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120–180 nm (*Chem. Phys.* 211 (1996) 387–391). *Chemical Physics* 215, 429–430.
- Yoshino, K., Esmond, J. R., Sun, Y., Parkinson, W. H., Ito, K., Matsui, T., 1996b. Absorption cross section measurements of carbon dioxide in the wavelength region 118.7–175.5 nm and the temperature dependence. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 55 (1), 53–60.
- Zahnle, K., Marley, M., Freedman, R., Lodders, K., Fortney, J., 2009a. Atmospheric Sulfur Photochemistry on Hot Jupiters. *The Astrophysical Journal Letters* 701, L20.
- Zahnle, K., Marley, M. S., Fortney, J. J., Nov. 2009b. Thermometric Soots on Warm Jupiters? eprint arXiv :0911.0728.

Annexes

Annexe A

Liste des photodissociations

Ici se trouve la liste des photodissociations utilisées dans le modèle nominal, avec les références des sections efficaces d'absorption, les rendements quantiques et leurs références.

Réactions	Sections efficaces d'absorption	Rendements quantiques
J1 $\text{H}_2\text{O} + h\nu$	Chan et al. (1993b) and Fillion et al. (2004) and Mota et al. (2005)	variable [<98] ; 0.75 [98-144] ; 1.0 [145-241] variable [<98] ; 0.1 [98-129] ; 0.25 [130-144] 0 [<98] ; 0.15 [98-129]
J2 $\text{H}_2 + \text{O}(^1\text{D})$	Stark et al. (2007) ; Ityakov et al. (2008), and Huestis and Berkowitz (2010)	0 [<167] ; 1.0 [167-227]
J3 $\text{CO}_2 + h\nu$	Cooper et al. (1996) and Meller and Moortgat (2000)	0 [<50] ; variable [50-107] ; 1.0 [108-166] variable [301-355]
J4 $\text{CO} + \text{O}(^3\text{P})$	Huebner et al. (1992)	variable [301-343]
J5 $\text{CO} + \text{O}(^1\text{D})$	Huebner et al. (1997)	1.0 [7 ; 112]
J6 $\text{H}_2 + \text{CO}$	Samson and Haddad (1994) ; Chan et al. (1992)	1.0 [5 ; 84]
J7 $\text{H} + \text{HCO}$	Olney et al. (1997)	
J8 $\text{OH} + h\nu$	Au et al. (1993) and Lee et al. (2001) and Kameta et al. (2002) and Chen and Wu (2004)	1.0 [6-151] ; 0.42 [Lyman α] 0.48 [Lyman α] 0.03 [Lyman α] 0.07 [Lyman α]
J9 $\text{CO} + h\nu$	Khanaganov et al. (2007)	1.0
J10 $\text{H}_2 + h\nu$	Cooper et al. (1995a) ; Wu et al. (2001)	1.0
J11 $\text{CH}_4 + h\nu$	Cooper et al. (1998)	0.3
J12 $\text{CH}_3 + \text{H}$	Cooper et al. (1995b)	variable [225-237]
J13 $\text{CH}_2 + \text{H} + \text{H}$	Orkin et al. (1997) and Wu et al. (2004)	0.58 [118-174] ; 0.73 [175-210] 0.42 [118-174] ; 0.27 [175-210]
J14 $\text{CH}_2 + \text{H}_2$	Au et al. (1993) ; Kameta et al. (1996)	0.56 [113-170] ; 0.12 [Lyman α]
J15 $\text{CH}_3 + h\nu$	Lee et al. (2001)	0.14 [113-170] ; 0.30 [Lyman α]
J16 $\text{C}_2\text{H}_2 + h\nu$	Chen and Wu (2004)	0.27 [113-170] ; 0.25 [Lyman α] 0.02 [113-170] ; 0.08 [Lyman α]
J17 $\text{C}_2\text{H}_3 + h\nu$	Samson and Cairns (1964) ; Huffman (1969) Stark et al. (1992) ; Chan et al. (1993c)	1.0
J18 $\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu$	Lee (1980)	1.0
J19 $\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu$	Burton et al. (1993) ; Chen et al. (1999) ; Cheng et al. (2006)	1.0
J20 $\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu$	Iida et al. (1986) ; Chan et al. (1993a)	1.0 [7-191]
J21 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{H}_2$	Vaghjani (1993)	1.0
J22 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2$	Sander et al. (2011)	1.0
J23 $\text{CH}_4 + ^1\text{CH}_2$		
J24 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$		
J25 $\text{N}_2 + h\nu$	Vandaele et al. (1998) ; Merienne et al. (1997) Stockwell and Calvert (1978) Hochanadel et al. (1980) ; Loison et al. (1991)	1.0 [196-722]
J26 $\text{HCN} + h\nu$		
J27 $\text{NH}_3 + h\nu$		
J28 $\text{NO} + h\nu$		
J29 $\text{N}_2\text{H}_4 + h\nu$		
J30 $\text{HNO}_3 + h\nu$		
J31 $\text{C}_2\text{N}_2 + h\nu$		
J32 $\text{N}_2\text{O}_4 + h\nu$		
J33 $\text{N}_2\text{O}_3 + h\nu$		
J34 $\text{HCO} + h\nu$		

Annexe B

Sections efficaces d'absorption

Les sections efficaces utilisées dans cette thèse sont présentées ici. Il s'agit de données à température ambiante. Les références des sections efficaces sont dans le tableau de l'Annexe A.

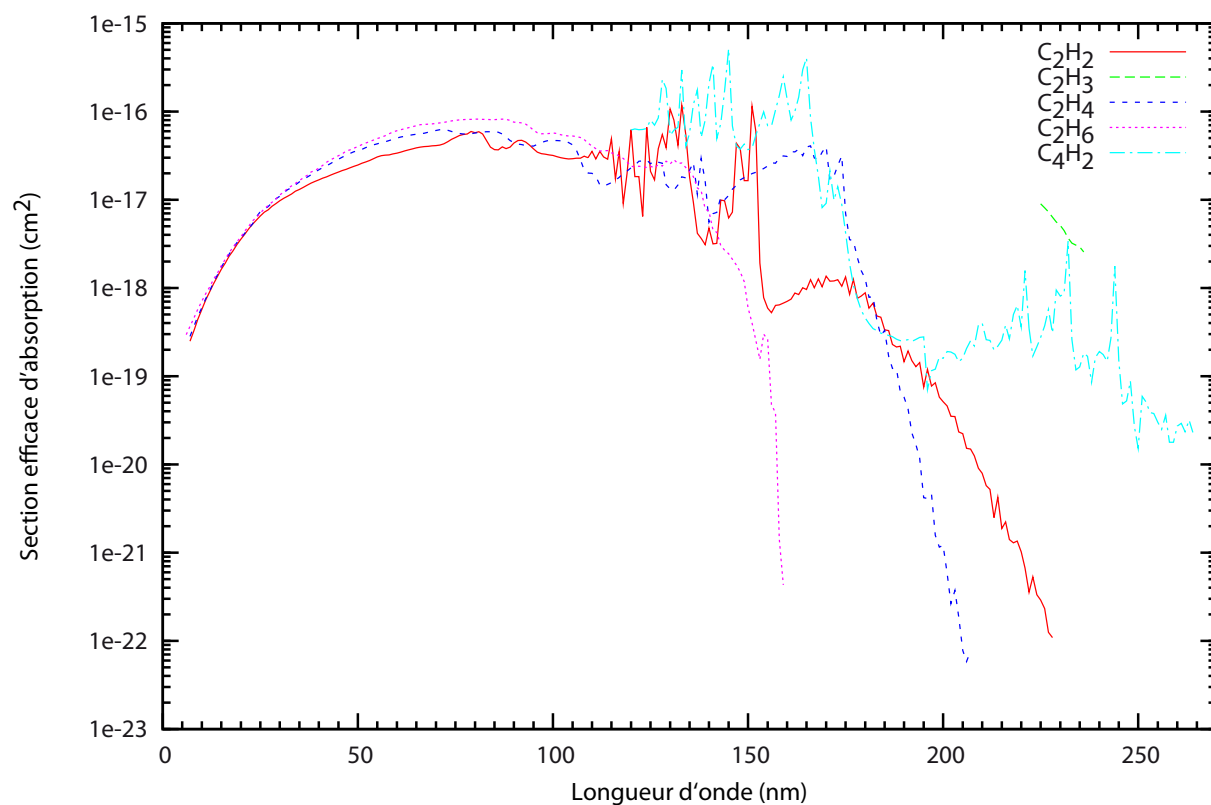


FIGURE B.1 – Sections efficaces d'absorption de C₂H₂, C₂H₃, C₂H₄, C₂H₆ et C₄H₂ (Fahr and Nayak, 1994; Ferradaz et al., 2009).

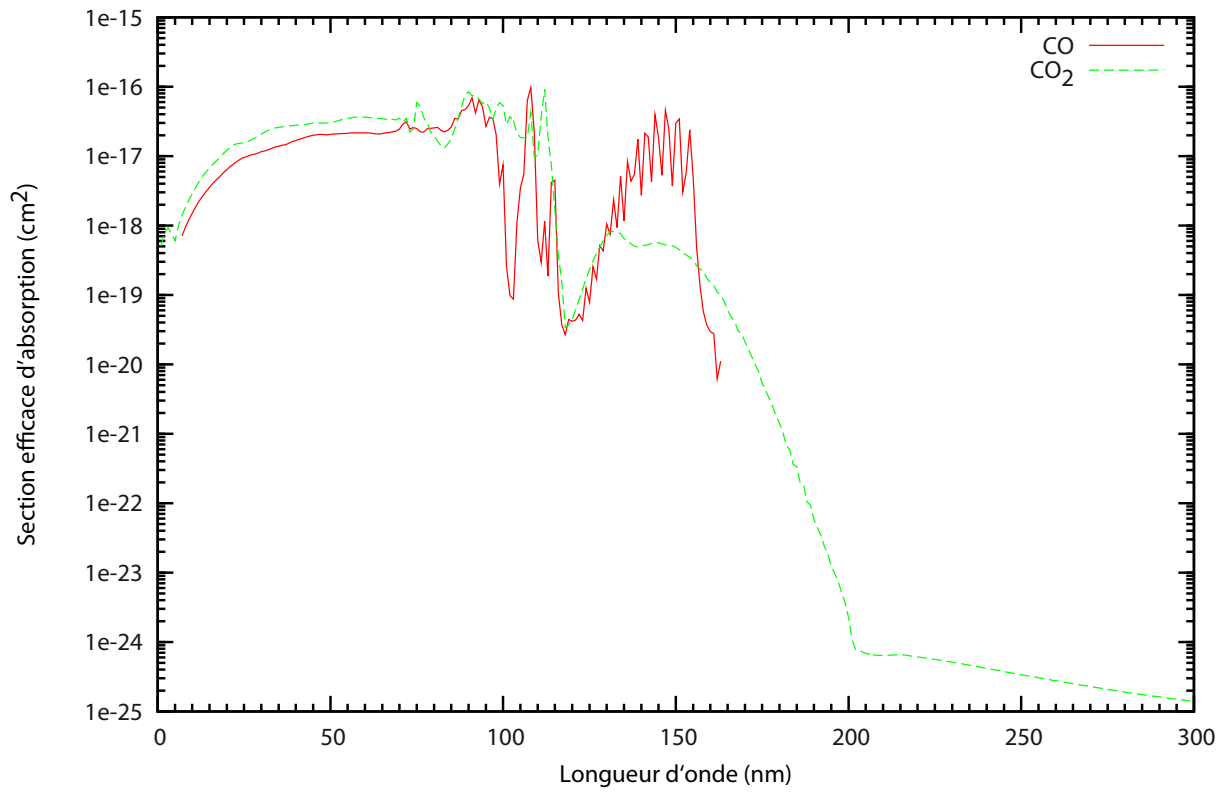


FIGURE B.2 – Sections efficaces d'absorption de CO et CO₂, à température ambiante.

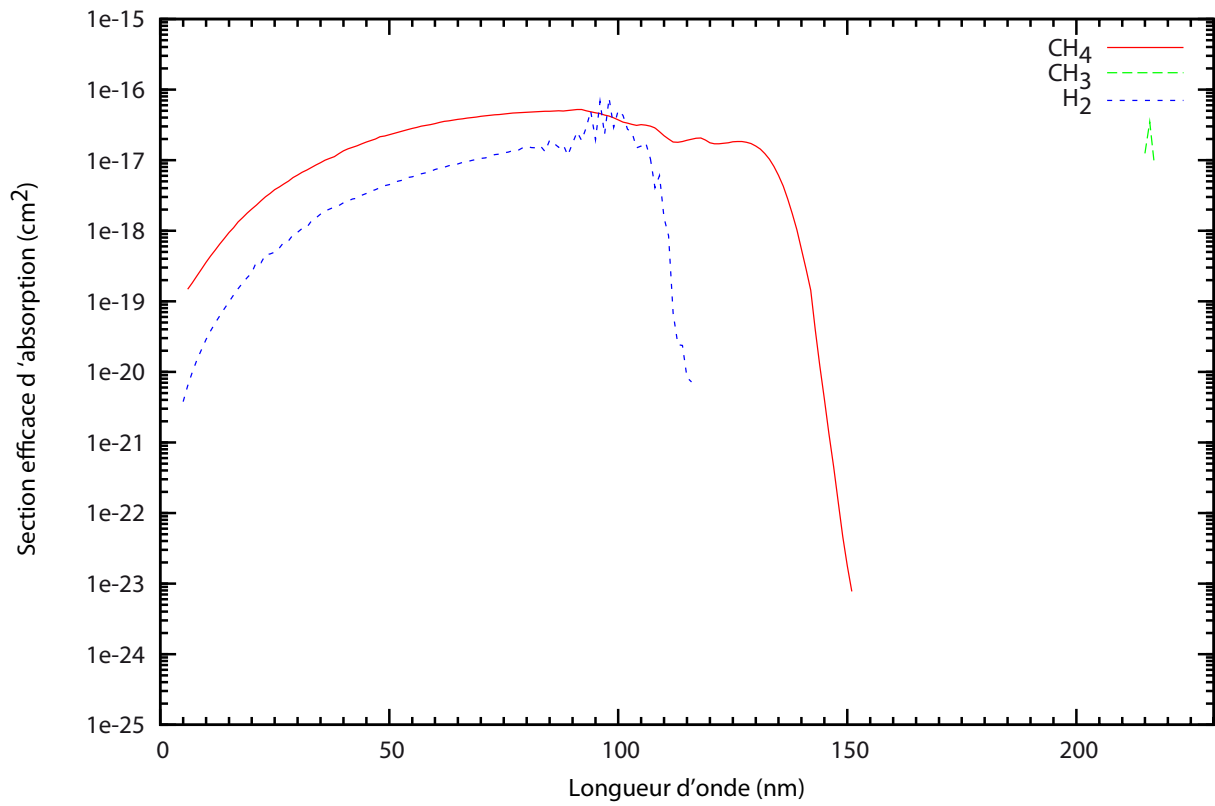


FIGURE B.3 – Sections efficaces d'absorption de CH₄, CH₃ et H₂.

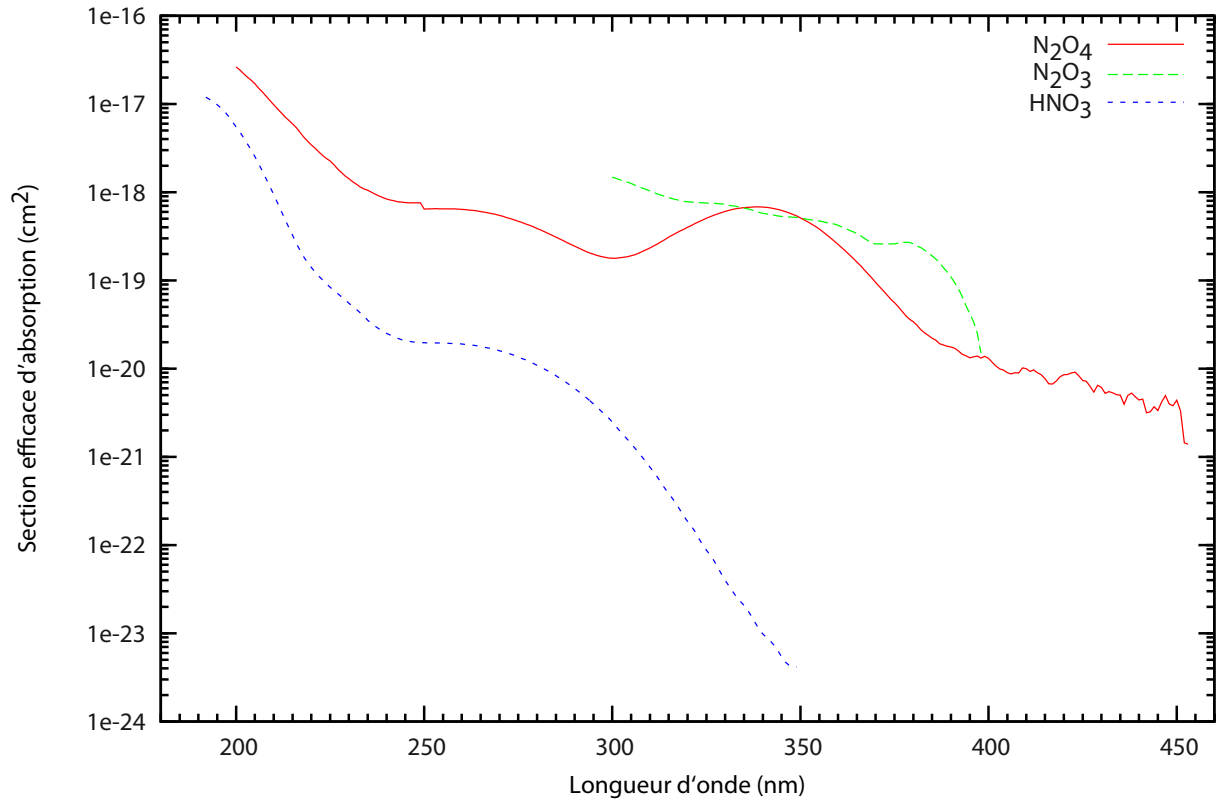


FIGURE B.4 – Sections efficaces d'absorption de N₂O₄, N₂O₃ et HNO₃.

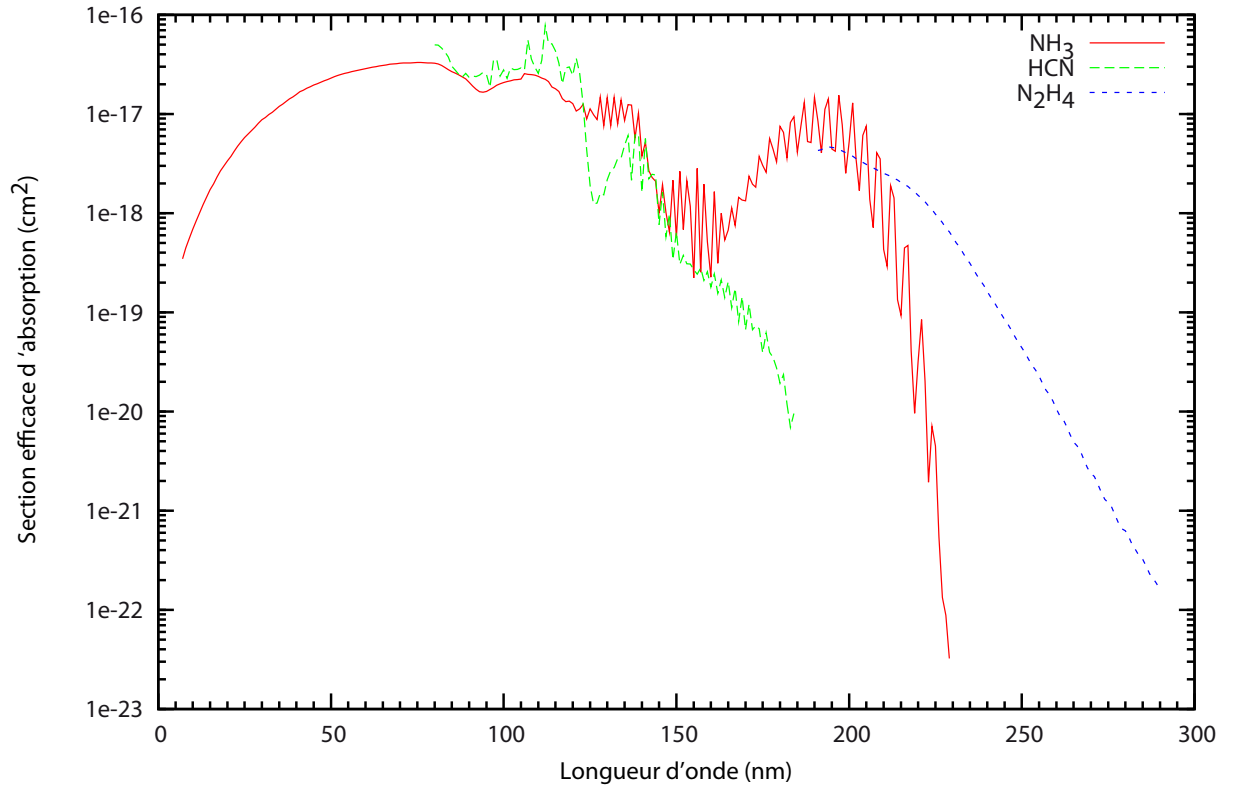


FIGURE B.5 – Sections efficaces d'absorption de NH₃, HCN et N₂H₄.

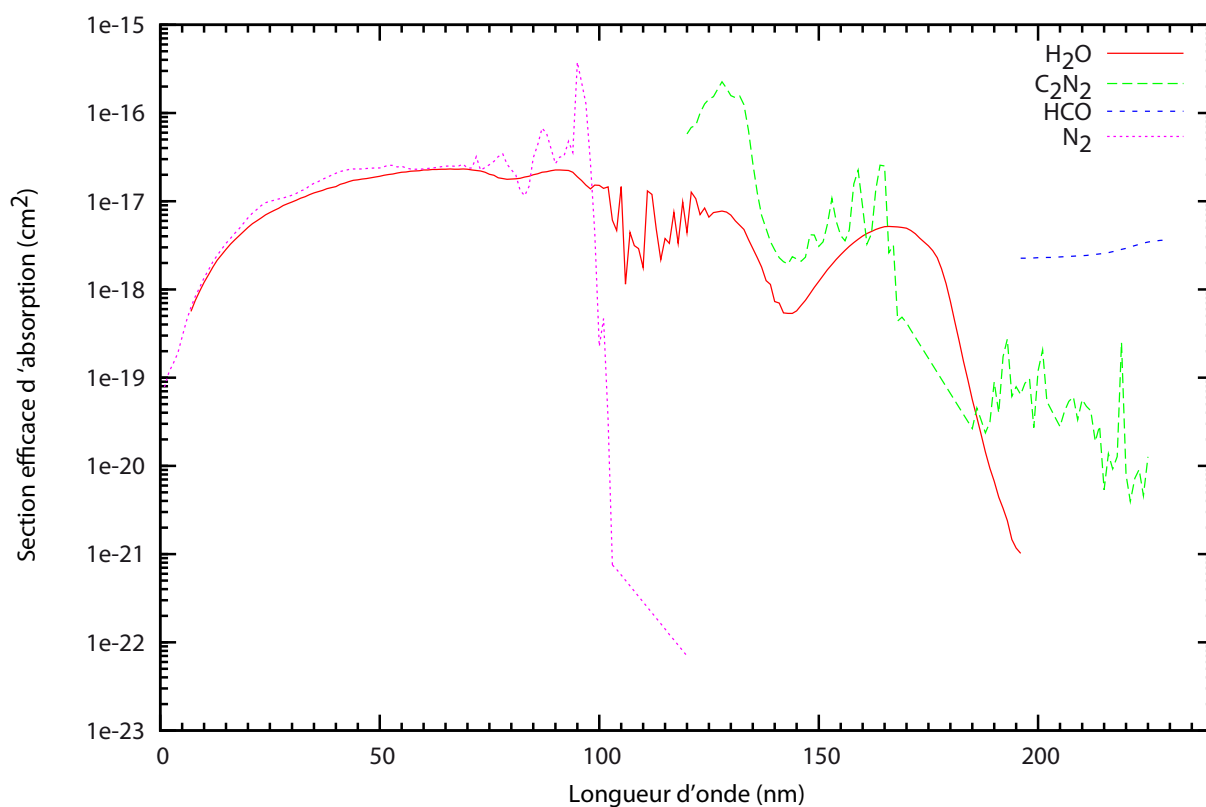


FIGURE B.6 – Sections efficaces d'absorption de H₂O, C₂N₂, HCO et N₂.

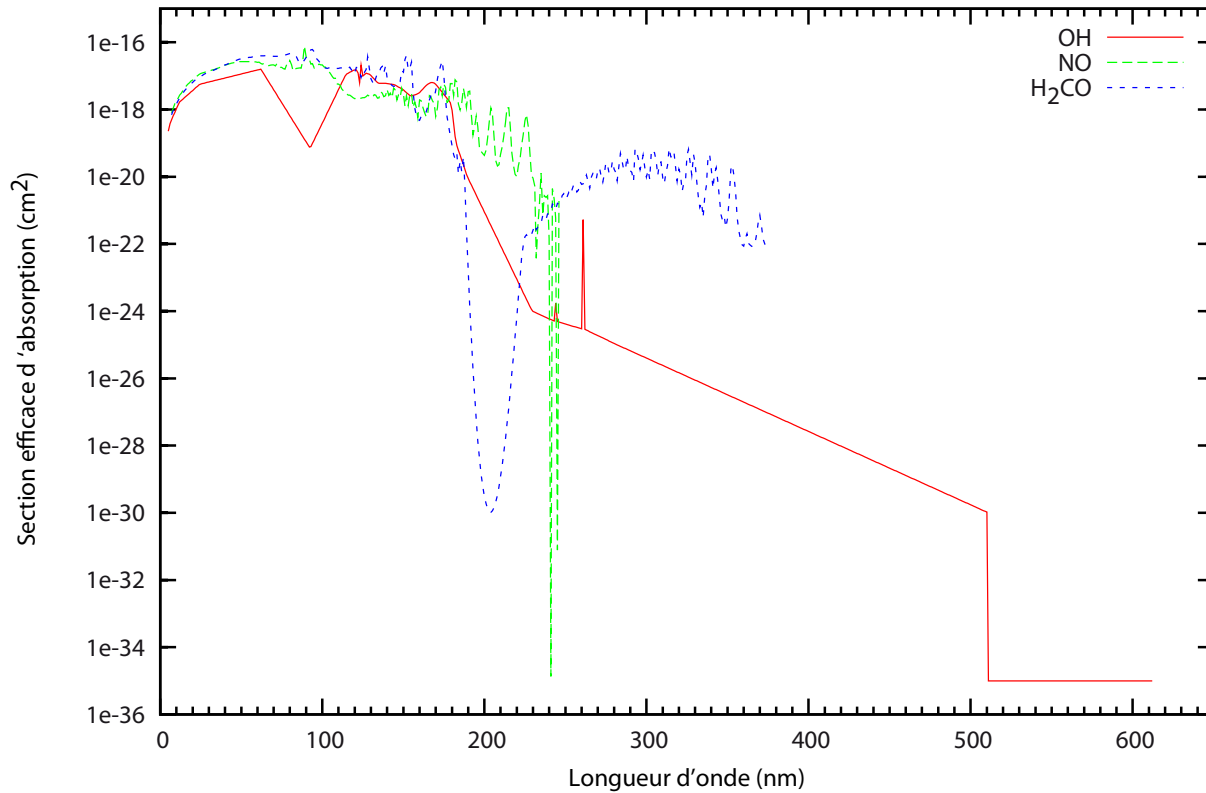


FIGURE B.7 – Sections efficaces d'absorption de OH, NO et H₂CO.

Annexe C

Coefficients NASA

Voici la liste des coefficients NASA utilisés dans notre modèle pour calculer la constante d'équilibre de chaque réaction, et déterminer la constante de vitesse de la réaction inverse. Le format est le suivant :

NOM DU COMPOSE		T_{min}	T_{max}	T_{trans}	
a_{1l}	a_{2l}	a_{3l}	a_{4l}	a_{5l}	1
a_{6l}	a_{7l}	b_{1l}	b_{2l}	b_{3l}	2
b_{4l}	b_{5l}	b_{6l}	b_{7l}		3
					4

Les 7 premiers coefficients, a_{il} , correspondent à la gamme haute température, définie comme $[T_{trans}, T_{max}]$. Les 7 coefficients suivants, b_{il} , correspondent à la gamme basse température, $[T_{min}, T_{trans}]$.

CH3COOOH		300	5000	1000	1
7.87651000e+00	1.42400000e-02	-4.81648000e-06	7.62396000e-10	-4.65514000e-14	2
-4.39851000e+04	-9.71105000e+00	2.19569000e-01	3.53131000e-02	-2.24276000e-05	3
3.22888000e-09	1.67243000e-12	-4.19548000e+04	2.96617000e+01		4
C4H9O		300	5000	1000	1
1.08161110e+01	2.04849930e-02	-6.12612710e-06	8.93178750e-10	-5.17843620e-14	2
-1.92811310e+04	-4.12957710e+01	-1.95327960e+00	5.21634150e-02	-3.10300130e-05	3
6.12449510e-09	7.11754390e-13	-1.55101920e+04	2.57509210e+01		4
C3H7O		300	5000	1000	1
7.93919420e+00	1.59497130e-02	-4.72068500e-06	6.84053480e-10	-3.95399350e-14	2
-1.54257270e+04	-2.76003010e+01	-1.84931550e+00	4.10015100e-02	-2.54725640e-05	3
5.89854340e-09	2.34561960e-13	-1.26042650e+04	2.35337830e+01		4
CH3ONO2		300	4000	1500	1
1.43618850e+01	4.11224300e-03	-5.11305200e-07	-1.49643640e-10	3.01215600e-14	2
-1.97244000e+04	-5.13184100e+01	7.80335400e-01	3.45420300e-02	-2.82232700e-05	3
1.23232440e-08	-2.30216400e-12	-1.46534650e+04	2.24575100e+01		4
NO3		300	5000	1000	1
7.12030700e+00	3.24622800e-03	-1.43161340e-06	2.79705300e-10	-2.01300700e-14	2
5.86447900e+03	-1.21373010e+01	1.22107630e+00	1.87879700e-02	-1.34432120e-05	3
1.27460130e-09	1.35406010e-12	7.47314400e+03	1.84020200e+01		4
CH3COOO		300	5000	1000	1
5.83706190e+00	1.45179370e-02	-4.58537810e-06	6.92389650e-10	-4.09728880e-14	2
-2.46367970e+04	3.56861110e-01	-1.09234320e+00	3.91621440e-02	-3.33218890e-05	3
1.33454560e-08	-1.68048130e-12	-2.32860210e+04	3.41397290e+01		4
C2H5OO		300	5000	1000	1
1.13253000e+01	8.28625000e-03	-1.86203000e-06	2.18209000e-10	-1.07868000e-14	2
-6.98659000e+03	-3.29488000e+01	6.72056000e-01	3.62757000e-02	-3.00008000e-05	3
1.38479000e-08	-2.84583000e-12	-3.78886000e+03	2.28869000e+01		4
C2H4OOH		300	5000	1000	1
9.84526730e+00	1.00405730e-02	-2.47791330e-06	3.13587410e-10	-1.64729210e-14	2
8.02780270e+02	-2.04838790e+01	1.10506120e+00	4.14906700e-02	-4.71849530e-05	3
3.03931780e-08	-8.09186140e-12	2.81546340e+03	2.27870660e+01		4
HONO2		300	4000	1500	1
9.75614800e+00	1.90094700e-03	-3.24001900e-07	-3.97663800e-11	1.10033410e-14	2
-1.94224400e+04	-2.69002300e+01	7.87766700e-01	2.38232900e-02	-2.20596400e-05	3
1.03404850e-08	-1.97285600e-12	-1.63044250e+04	2.10896400e+01		4
C2H5OOH		300	5000	1000	1
8.86549000e+00	1.46991000e-02	-4.66630000e-06	7.03129000e-10	-4.13262000e-14	2
-2.34663000e+04	-1.74646000e+01	2.03266000e+00	3.20310000e-02	-1.79773000e-05	3
2.38766000e-09	1.07206000e-12	-2.15063000e+04	1.82187000e+01		4
CH3ONO		300	4000	1500	1
1.13612890e+01	4.15934900e-03	-4.14567000e-07	-1.69514000e-10	3.02873200e-14	2
-1.28148150e+04	-3.54543400e+01	1.49034510e+00	2.64543300e-02	-2.11233100e-05	3
9.41439900e-09	-1.81120400e-12	-9.12578200e+03	1.81376600e+01		4
C3H8CO		300	5000	1000	1

8.78889470e+00	2.41740100e-02	-8.34464030e-06	1.33766480e-09	-8.22718220e-14	2
-3.30183670e+04	-1.78194890e+01	2.73165180e+00	3.58153580e-02	-1.10850160e-05	3
-4.45162260e-09	2.84358730e-12	-3.10061890e+04	1.49496040e+01		4
CH3NO2		300	4000	1500	1
1.09015790e+01	4.32638100e-03	-4.20354700e-07	-1.89307000e-10	3.41744400e-14	2
-1.37086180e+04	-3.07318300e+01	3.22471600e-01	2.66514600e-02	-1.93057300e-05	3
7.76262000e-09	-1.39874610e-12	-9.59752700e+03	2.72615600e+01		4
1C4H9		300	5000	1000	1
7.04485000e+00	2.53221000e-02	-8.04531000e-06	1.21383000e-09	-7.14512000e-14	2
5.52642000e+03	-9.13080000e+00	-5.06119000e-01	5.07221000e-02	-3.74398000e-05	3
1.45966000e-08	-1.90079000e-12	7.19571000e+03	2.83231000e+01		4
2C4H9		300	5000	1000	1
9.17478660e+00	2.15854460e-02	-6.44121340e-06	9.37556810e-10	-5.42898040e-14	2
3.86668750e+03	-2.10232890e+01	2.92045330e-02	4.80170620e-02	-3.53442340e-05	3
1.53350650e-08	-2.80776990e-12	6.38212010e+03	2.60612530e+01		4
C4H10		300	4000	1500	1
1.99878400e+01	1.03728070e-02	-9.61081800e-07	-4.62301700e-10	8.20282800e-14	2
-2.62557100e+04	-8.83790700e+01	-2.25661800e+00	5.88173200e-02	-4.52578200e-05	3
2.03711500e-08	-4.07945800e-12	-1.76023300e+04	3.32959500e+01		4
C3H7OH		300	5000	1000	1
7.16746810e+00	2.24666240e-02	-7.62923720e-06	1.20972310e-09	-7.38840750e-14	2
-3.46867730e+04	-9.53935620e+00	1.23506930e+00	3.44532840e-02	-1.05891330e-05	3
-5.48568040e-09	3.51469940e-12	-3.28049380e+04	2.22681480e+01		4
CH3OO		300	5000	1000	1
9.76413000e+00	3.04276000e-03	-4.67054000e-07	3.87833000e-11	-1.39425000e-15	2
-1.91174000e+03	-2.69241000e+01	1.48937000e+00	2.40776000e-02	-2.38748000e-05	3
1.51535000e-08	-4.47557000e-12	7.64340000e+02	1.69852000e+01		4
C4H8Y		300	5000	1000	1
9.30019470e+00	1.98714620e-02	-6.57139750e-06	1.02588880e-09	-6.21603940e-14	2
-4.66497070e+03	-2.42603000e+01	-2.58697420e-01	4.14754970e-02	-2.13176860e-05	3
2.79188210e-09	8.57493110e-13	-1.61809580e+03	2.67207180e+01		4
CH3OOH		300	5000	1000	1
6.37596000e+00	1.07372000e-02	-3.68666000e-06	5.88827000e-10	-3.61266000e-14	2
-1.84341000e+04	-6.12840000e+00	3.09218000e+00	1.80223000e-02	-7.11862000e-06	3
-1.47978000e-09	1.45517000e-12	-1.74300000e+04	1.13028000e+01		4
HNO2		300	4000	1500	1
6.47962900e+00	1.99527400e-03	-1.74038600e-07	-9.69587200e-11	1.70147900e-14	2
-9.99927100e+03	-1.06728570e+01	1.93483800e+00	1.01003610e-02	-4.96461600e-06	3
8.70112100e-10	-2.32413500e-15	-8.10548400e+03	1.47325000e+01		4
CH3OCO		300	5000	1000	1
9.73659000e+00	7.42432000e-03	-2.65641000e-06	4.25031000e-10	-2.51824000e-14	2
-2.36015000e+04	-2.36353000e+01	4.16215000e+00	1.38037000e-02	-3.08486000e-07	3
-4.56430000e-09	1.46909000e-12	-2.10130000e+04	8.64301000e+00		4
C2H5CHO		300	5000	1000	1
7.01077220e+00	1.80134480e-02	-6.22952170e-06	1.00058390e-09	-6.16617220e-14	2
-2.56914570e+04	-9.54882810e+00	2.82770230e+00	2.54303650e-02	-6.19132200e-06	3
-5.02451770e-09	2.67856090e-12	-2.42713480e+04	1.32340890e+01		4
C2H6CO		300	5000	1000	1
5.99759960e+00	1.96790970e-02	-7.01545740e-06	1.15135790e-09	-7.20354160e-14	2
-2.93626560e+04	-5.52547840e+00	1.45778270e+00	2.80637150e-02	-9.02185180e-06	3
-2.45367060e-09	1.67302320e-12	-2.77941040e+04	1.92184540e+01		4
C2H5O		300	5000	1000	1
8.79327000e+00	8.37917000e-03	-1.93446000e-06	2.29371000e-10	-1.13191000e-14	2
-6.03107000e+03	-2.23324000e+01	-6.00093000e-01	3.17670000e-02	-2.42586000e-05	3
1.08137000e-08	-2.26856000e-12	-3.08491000e+03	2.73650000e+01		4
CH3NO		300	4000	1500	1
8.82054700e+00	3.70623300e-03	-2.89474000e-07	-1.89791000e-10	3.23754400e-14	2
5.36286200e+03	-2.21322000e+01	2.10995500e+00	1.51782160e-02	-7.07178900e-06	3
1.51061080e-09	-1.60420350e-13	8.29361200e+03	1.56970230e+01		4
2C2H4OH		300	5000	1000	1
7.59440140e+00	9.32293390e-03	-3.03038540e-06	4.32163190e-10	-2.19700390e-14	2
-5.77278520e+03	-1.39687350e+01	1.40195080e+00	2.15431750e-02	-2.23265120e-06	3
-1.44640920e-08	8.04884200e-12	-3.84645190e+03	1.91358180e+01		4
NO2		300	5000	1000	1
4.68285900e+00	2.46242900e-03	-1.04225850e-06	1.97690200e-10	-1.39171680e-14	2
2.26129200e+03	9.88598500e-01	2.67060000e+00	7.83850000e-03	-8.06386400e-06	3
6.16171400e-09	-2.32015000e-12	2.89629000e+03	1.16120710e+01		4
2C3H7		300	5000	1000	1
6.68634700e+00	1.64684260e-02	-4.79456820e-06	6.86589450e-10	-3.93672520e-14	2
7.60343360e+03	-1.04921910e+01	7.67633380e-01	3.08647710e-02	-1.49117970e-05	3
7.10565990e-10	1.61019460e-12	9.36047750e+03	2.06347220e+01		4
1C3H7		300	5000	1000	1
4.90850000e+00	1.95492000e-02	-6.09862000e-06	9.08986000e-10	-5.30994000e-14	2
9.72711000e+03	2.41566000e-01	-9.97049000e-01	4.22637000e-02	-3.67683000e-05	3
1.83985000e-08	-3.66617000e-12	1.08489000e+04	2.87294000e+01		4
1C2H4OH		300	5000	1000	1
6.76654240e+00	1.16344360e-02	-3.77906510e-06	5.38288750e-10	-2.73153450e-14	2
-5.60929690e+03	-9.39804420e+00	2.48133280e+00	1.67900360e-02	3.77554990e-06	3
-1.39234970e-08	6.00951930e-12	-4.01200540e+03	1.45816220e+01		4
HONO		300	5000	1000	1
5.48689200e+00	4.21806400e-03	-1.64914260e-06	2.97187600e-10	-2.02114800e-14	2
-1.12686460e+04	-2.99700200e+00	2.29041300e+00	1.40992230e-02	-1.36787170e-05	3
7.49878000e-09	-1.87690500e-12	-1.04319450e+04	1.32807690e+01		4
C3H8		300	5000	1000	1
7.52521700e+00	1.88903400e-02	-6.28392400e-06	9.17937300e-10	-4.81241000e-14	2
-1.64645480e+04	-1.78439000e+01	8.96920800e-01	2.66898600e-02	5.43142500e-06	3
-2.12600000e-08	9.24333000e-12	-1.39549180e+04	1.93553300e+01		4
HCNN		300	5000	1000	1
5.89462930e+00	3.98959590e-03	-1.59823800e-06	2.92493950e-10	-2.00946860e-14	2
5.34529460e+04	-5.10300300e+00	2.52431940e+00	1.59606190e-02	-1.88163540e-05	3
1.21255400e-08	-3.23573780e-12	5.42619840e+04	1.16758700e+01		4
cC2H4O		300	5000	1000	1
4.31482790e+00	1.38772060e-02	-5.17842320e-06	8.82296460e-10	-5.69212980e-14	2
-8.68522270e+03	-4.39434050e-01	-9.20335230e-01	2.64219620e-02	-1.34074330e-05	3
3.13993690e-10	1.42285680e-12	-7.13331400e+03	2.71130310e+01		4
HCNO	250	4000	1000	1	

6.69241200e+00	2.36836000e-03	-2.37151000e-07	-1.27550330e-10	2.40713700e-14	2
1.69473600e+04	-1.24543450e+01	3.18485800e+00	9.75231600e-03	-1.28020280e-06	3
-6.16310400e-09	3.22627500e-12	1.79790700e+04	6.12384300e+00		4
C2H5OH		300	5000	1000	1
5.62516000e+00	1.59916000e-02	-5.36799000e-06	8.43422000e-10	-5.11406000e-14	2
-3.10498000e+04	-3.61961000e+00	9.39858000e-01	2.61811000e-02	-9.25134000e-06	3
-3.45825000e-09	2.62098000e-12	-2.96238000e+04	2.12634000e+01		4
N2O		300	5000	1000	1
4.71897700e+00	2.87371300e-03	-1.19749580e-06	2.25055100e-10	-1.57533700e-14	2
8.16581100e+03	-1.65725040e+00	2.54305700e+00	9.49219300e-03	-9.79277500e-06	3
6.26384400e-09	-1.90182500e-12	8.76510000e+03	9.51122200e+00		4
C2H3CHOZ		300	5000	1000	1
1.23118860e+01	1.29615880e-02	-6.17746540e-06	1.25014050e-09	-9.11699710e-14	2
-1.52189510e+04	-4.23031770e+01	9.31374370e-01	3.55744180e-02	-3.33472640e-05	3
2.83980340e-08	-1.13956440e-11	-1.06143290e+04	2.10594920e+01		4
OOH		300	5000	1000	1
4.07219100e+00	2.13129600e-03	-5.30814500e-07	6.11226900e-11	-2.84116400e-15	2
-1.57972700e+02	3.47602900e+00	2.97996300e+00	4.99669700e-03	-3.79099700e-06	3
2.35419200e-09	-8.08902400e-13	1.76227300e+02	9.22272400e+00		4
CH2CHO		300	5000	1000	1
5.97600000e+00	8.13100000e-03	-2.74400000e-06	4.07000000e-10	-2.17600000e-14	2
4.90300000e+02	-5.04500000e+00	-5.49040000e+01	4.51253000e-01	-1.17037000e-03	3
1.30375000e-06	-5.19201000e-10	7.54530000e+03	2.51103000e+02		4
H2O2		300	5000	1000	1
4.57316700e+00	4.33613600e-03	-1.47468880e-06	2.34890300e-10	-1.43165360e-14	2
-1.80069600e+04	5.01136900e-01	3.38875300e+00	6.56922600e-03	-1.48501250e-07	3
-4.62580500e-09	2.47151400e-12	-1.76631400e+04	6.78536300e+00		4
CH3CO		300	5000	1000	1
1.09371840e+01	5.44143490e-04	-1.58658760e-08	-2.31073920e-13	4.62528230e-17	2
-6.07338090e+03	-3.33421250e+01	3.85792660e+00	5.40231490e-03	9.49966670e-06	3
-9.34900250e-09	2.06671940e-12	-2.67119410e+03	8.54330640e+00		4
NCO		300	5000	1000	1
5.01204500e+00	2.62677300e-03	-1.10824330e-06	2.09386000e-10	-1.46034700e-14	2
1.73718500e+04	-1.83007500e+00	2.83032000e+00	8.87149000e-03	-8.94563600e-06	3
5.87691800e-09	-1.90773400e-12	1.80054300e+04	9.49883100e+00		4
CH3O		300	5000	1000	1
6.45804000e+00	3.22182000e-03	-5.09801000e-07	4.41966000e-11	-1.69366000e-15	2
-8.23233000e+02	-1.22475000e+01	2.40571000e-01	1.87747000e-02	-2.13180000e-05	3
1.81151000e-08	-6.61230000e-12	1.35827000e+03	2.11815000e+01		4
O2		300	5000	1000	1
3.69757800e+00	6.13519700e-04	-1.25884200e-07	1.77528100e-11	-1.13643540e-15	2
-1.23393010e+03	3.18916500e+00	3.21293600e+00	1.12748640e-03	-5.75615000e-07	3
1.31387730e-09	-8.76855400e-13	-1.00524900e+03	6.03473700e+00		4
CH3CHO		300	5000	1000	1
5.86900000e+00	1.07940000e-02	-3.64600000e-06	5.41300000e-10	-2.89700000e-14	2
-2.26500000e+04	-6.01300000e+00	-5.97842000e+01	4.89059000e-01	-1.27143000e-03	3
1.42135000e-06	-5.67547000e-10	-1.52478000e+04	2.71669000e+02		4
HNO		300	5000	1000	1
3.61514400e+00	3.21248500e-03	-1.26033700e-06	2.26729700e-10	-1.53623580e-14	2
1.06619110e+04	4.81026300e+00	2.78440200e+00	6.60964600e-03	-9.30022300e-06	3
9.43798000e-09	-3.75314600e-12	1.09187790e+04	9.03562900e+00		4
C		300	5000	1000	1
2.60208700e+00	-1.78708100e-04	9.08704100e-08	-1.14993300e-11	3.31084400e-16	2
8.54215400e+04	4.19517700e+00	2.49858500e+00	8.08577700e-05	-2.69769700e-07	3
3.04072900e-10	-1.10665200e-13	8.54587800e+04	4.75345900e+00		4
CHCO		300	5000	1000	1
6.75807300e+00	2.00040000e-03	-2.02760700e-07	-1.04113200e-10	1.96516500e-14	2
1.90151300e+04	-9.07126200e+00	5.04796500e+00	4.45347800e-03	2.26828300e-07	3
-1.48209500e-09	2.25074200e-13	1.96589200e+04	4.81843900e-01		4
CO2H		300	5000	1000	1
2.89818500e+00	6.85171600e-03	1.01662070e-06	-4.89451550e-09	2.08695970e-12	2
-2.43741130e+04	1.20581910e+01	5.20004890e+00	3.34572700e-03	-6.66954460e-07	3
7.19881310e-11	-3.39808890e-15	-2.51853460e+04	-6.27658840e-01		4
HOCN	250	4000	1000	1	
5.64560700e+00	2.29820600e-03	-2.16262900e-07	-1.21480140e-10	2.23863600e-14	2
-3.17810900e+03	-3.59026300e+00	3.62829200e+00	5.66418400e-03	-1.17020560e-07	3
-2.34863800e-09	8.01640200e-13	-2.47592500e+03	7.47682500e+00		4
C2H5		300	5000	1000	1
7.19048000e+00	6.48407700e-03	-6.42806400e-07	-2.34787900e-10	3.88087700e-14	2
1.06745490e+04	-1.47808920e+01	2.69070100e+00	8.71913300e-03	4.41983800e-06	3
9.33870300e-10	-3.92777300e-12	1.28704040e+04	1.21381950e+01		4
C2H		300	5000	1000	1
4.04374930e+00	3.61233550e-03	-9.59460290e-07	1.27933720e-10	-6.95266120e-15	2
6.59479610e+04	1.97035220e+00	1.77181960e+00	1.70701460e-02	-2.00735900e-05	3
8.87795260e-09	-8.33041590e-13	6.58400780e+04	1.10533920e+01		4
CH2OH		300	5000	1000	1
5.93323140e+00	3.61905010e-03	-6.17527520e-07	5.90836340e-11	-2.56986200e-15	2
-3.61820650e+03	-6.17330550e+00	2.19664240e+00	1.29632020e-02	-1.28443800e-05	3
9.91455980e-09	-3.22312250e-12	-2.29783420e+03	1.39273870e+01		4
CH		300	5000	1000	1
2.19622300e+00	2.34038100e-03	-7.05820100e-07	9.00758200e-11	-3.85504000e-15	2
7.08672300e+04	9.17837300e+00	3.20020200e+00	2.07287500e-03	-5.13443100e-06	3
5.73389000e-09	-1.95553300e-12	7.04525900e+04	3.33158700e+00		4
C2H6		300	4000	1000	1
4.82593800e+00	1.38404290e-02	-4.55725800e-06	6.72496700e-10	-3.59816100e-14	2
-1.27177930e+04	-5.23950600e+00	1.46253880e+00	1.54946670e-02	5.78050700e-06	3
-1.25783190e-08	4.58626700e-12	-1.12391760e+04	1.44322950e+01		4
C2H3		300	5000	1000	1
5.05883600e+00	5.40125560e-03	-1.21193580e-06	1.42714060e-10	-7.12726560e-15	2
3.37216950e+04	-3.00214770e+00	1.23165540e+00	1.46593540e-02	-9.51360200e-06	3
3.64669490e-09	-6.26403390e-13	3.49349100e+04	1.73146400e+01		4
CH2CO		300	5000	1000	1
5.35267000e+00	6.94209000e-03	-2.50061000e-06	4.13231000e-10	-2.59692000e-14	2
-7.81007000e+03	-3.80283000e+00	2.99539000e+00	1.23540000e-02	-4.06499000e-06	3
-3.34608000e-09	2.24152000e-12	-7.15097000e+03	8.53716000e+00		4
NNH	250	4000	1000	1	

4.41534200e+00	1.61438790e-03	-1.63289430e-07	-8.55984600e-11	1.61479090e-14	2
2.78802900e+04	9.04288800e-01	3.50134400e+00	2.05358600e-03	7.17040900e-07	3
4.92134800e-10	-9.67117000e-13	2.83334700e+04	6.39183700e+00		4
H2CN		300	4000	1000	1
5.20970300e+00	2.96929100e-03	-2.85558900e-07	-1.63555040e-10	3.04325900e-14	2
2.76771100e+04	-4.44447800e+00	2.85166100e+00	5.69523300e-03	1.07114030e-06	3
-1.62261200e-09	-2.35110800e-13	2.86378200e+04	8.99275100e+00		4
CH3OH		300	5000	1000	1
4.02906100e+00	9.37659300e-03	-3.05025400e-06	4.35879300e-10	-2.22472300e-14	2
-2.61579100e+04	2.37819500e+00	2.66011500e+00	7.34150800e-03	7.17005000e-06	3
-8.79319400e-09	2.39057000e-12	-2.53534800e+04	1.12326310e+01		4
N4S		300	5000	1000	1
2.45026800e+00	1.06614580e-04	-7.46533700e-08	1.87965200e-11	-1.02598390e-15	2
5.61160400e+04	4.44875800e+00	2.50307100e+00	-2.18001800e-05	5.42052900e-08	3
-5.64756000e-11	2.09990400e-14	5.60989000e+04	4.16756600e+00		4
N2D		300	5000	1000	1
4.00032334e+00	-3.86781550e-07	1.76714847e-10	-3.50270212e-14	2.53528489e-18	2
8.33498300e+04	4.04562956e+00	4.00284490e+00	-1.39229217e-05	2.72695915e-08	3
-2.40314621e-11	7.93102064e-15	8.33495069e+04	4.03430933e+00		4
CN		300	5000	1000	1
3.72011900e+00	1.51835060e-04	1.98738100e-07	-3.79837100e-11	1.32822960e-15	2
5.11162600e+04	2.88859700e+00	3.66320400e+00	-1.15652900e-03	2.16340900e-06	3
1.85420800e-10	-8.21469500e-13	5.12811800e+04	3.73901500e+00		4
1CH2		300	5000	1000	1
3.55288900e+00	2.06678800e-03	-1.91411600e-07	-1.10467300e-10	2.02135000e-14	2
4.98497500e+04	1.68657000e+00	3.97126500e+00	-1.69908900e-04	1.02536900e-06	3
2.49255100e-09	-1.98126600e-12	4.98936800e+04	5.75320700e-02		4
HNCO		300	4000	1000	1
6.21186700e+00	2.29713700e-03	-2.21612800e-07	-1.22204380e-10	2.27240600e-14	2
-1.47707250e+04	-8.01663300e+00	3.69405900e+00	6.65723600e-03	-5.05446800e-08	3
-3.47341100e-09	1.36056940e-12	-1.39197580e+04	5.71274200e+00		4
NO		300	5000	1000	1
3.24543500e+00	1.26913830e-03	-5.01589000e-07	9.16928300e-11	-6.27541900e-15	2
9.80084000e+03	6.41729300e+00	3.37654100e+00	1.25306340e-03	-3.30275000e-06	3
5.21781000e-09	-2.44626200e-12	9.81796100e+03	5.82959000e+00		4
O3P		300	5000	1000	1
2.54205900e+00	-2.75506100e-05	-3.10280300e-09	4.55106700e-12	-4.36805100e-16	2
2.92308000e+04	4.92030800e+00	2.94642800e+00	-1.63816650e-03	2.42103100e-06	3
-1.60284310e-09	3.89069600e-13	2.91476400e+04	2.96399500e+00		4
O1D	200	6000	1000	1	
2.49368475e+00	1.37617903e-05	-1.00401058e-08	2.76012182e-12	-2.01597513e-16	2
5.19986304e+04	4.65050950e+00	2.49993786e+00	1.71935346e-07	-3.45215267e-10	3
3.71342028e-13	-1.70964494e-16	5.19965317e+04	4.61684555e+00		4
C2H4		300	5000	1000	1
3.52841800e+00	1.14851850e-02	-4.41838500e-06	7.84460000e-10	-5.26684800e-14	2
4.42828800e+03	2.23038900e+00	-8.61488000e-01	2.79616200e-02	-3.38867700e-05	3
2.78515200e-08	-9.73787900e-12	5.57304600e+03	2.42114800e+01		4
NH		300	5000	1000	1
2.76024900e+00	1.37534630e-03	-4.45191400e-07	7.69279100e-11	-5.01759200e-15	2
4.20782800e+04	5.85719900e+00	3.33975800e+00	1.25300860e-03	-3.49164500e-06	3
4.21881200e-09	-1.55761790e-12	4.18504700e+04	2.50718000e+00		4
3CH2		300	5000	1000	1
3.63640800e+00	1.93305700e-03	-1.68701600e-07	-1.00989900e-10	1.80825600e-14	2
4.53413400e+04	2.15656100e+00	3.76223700e+00	1.15981900e-03	2.48958500e-07	3
8.80083600e-10	-7.33243500e-13	4.53679100e+04	1.71257800e+00		4
HCO		300	5000	1000	1
3.60940910e+00	2.87452620e-03	-9.87888140e-07	1.58403230e-10	-9.77351760e-15	2
3.23210350e+03	5.43047140e+00	3.53402730e+00	2.02347310e-03	5.18340810e-07	3
-3.72460760e-10	-6.08028570e-14	3.37385740e+03	6.23884010e+00		4
C2H2		300	5000	1000	1
4.43677000e+00	5.37603900e-03	-1.91281600e-06	3.28637900e-10	-2.15670900e-14	2
2.56676600e+04	-2.80033800e+00	2.01356200e+00	1.51904460e-02	-1.61631890e-05	3
9.07899200e-09	-1.91274600e-12	2.61244400e+04	8.80537800e+00		4
H2CO		300	5000	1000	1
2.91430000e+00	6.64407000e-03	-2.45282000e-06	4.12836000e-10	-2.63040000e-14	2
-1.52827000e+04	7.43680000e+00	2.41049000e+00	7.02041000e-03	-4.22947000e-06	3
4.40116000e-09	-2.12647000e-12	-1.49519000e+04	1.06246000e+01		4
NH2		300	5000	1000	1
2.96131100e+00	2.93269900e-03	-9.06360000e-07	1.61725750e-10	-1.20420030e-14	2
2.19197600e+04	5.77787800e+00	3.43249300e+00	3.29954000e-03	-6.61360000e-06	3
8.59094700e-09	-3.57204600e-12	2.17722700e+04	3.09011000e+00		4
CO2		300	5000	1000	1
4.45362300e+00	3.14016800e-03	-1.27841050e-06	2.39399600e-10	-1.66903330e-14	2
-4.89669600e+04	-9.55395900e-01	2.27572400e+00	9.92207200e-03	-1.04091130e-05	3
6.86668600e-09	-2.11728000e-12	-4.83731400e+04	1.01884880e+01		4
OH		300	5000	1000	1
2.88273000e+00	1.01397430e-03	-2.27687700e-07	2.17468300e-11	-5.12630500e-16	2
3.88688800e+03	5.59571200e+00	3.63726600e+00	1.85091000e-04	-1.67616460e-06	3
2.38720200e-09	-8.43144200e-13	3.60678100e+03	1.35886050e+00		4
CH3		300	5000	1000	1
2.84405100e+00	6.13797400e-03	-2.23034500e-06	3.78516100e-10	-2.45215900e-14	2
1.64378090e+04	5.45269700e+00	2.43044200e+00	1.11240990e-02	-1.68022000e-05	3
1.62182880e-08	-5.86495200e-12	1.64237810e+04	6.78979400e+00		4
HCN		300	5000	1000	1
3.65007700e+00	3.46099800e-03	-1.27427880e-06	2.21765500e-10	-1.47717740e-14	2
1.49839160e+04	2.39322000e+00	2.49046200e+00	8.61128000e-03	-1.03103420e-05	3
7.48149800e-09	-2.22910900e-12	1.52083440e+04	7.90498100e+00		4
NH3		300	5000	1000	1
2.46190400e+00	6.05916600e-03	-2.00497600e-06	3.13600300e-10	-1.93831700e-14	2
-6.49326900e+03	7.47209700e+00	2.20435100e+00	1.01147650e-02	-1.46526480e-05	3
1.44723500e-08	-5.32850900e-12	-6.52548800e+03	8.12713800e+00		4
CH4		300	5000	1000	1
1.68347800e+00	1.02372360e-02	-3.87512800e-06	6.78558500e-10	-4.50342300e-14	2
-1.00807870e+04	9.62339500e+00	7.78741500e-01	1.74766800e-02	-2.78340900e-05	3
3.04970800e-08	-1.22393070e-11	-9.82522900e+03	1.37221950e+01		4
N2		300	5000	1000	1

2.92664000e+00	1.48797680e-03	-5.68476000e-07	1.00970380e-10	-6.75335100e-15	2
-9.22797700e+02	5.98052800e+00	3.29867700e+00	1.40824040e-03	-3.96322200e-06	3
5.64151500e-09	-2.44485400e-12	-1.02089900e+03	3.95037200e+00		4
CO		300	5000	1000	1
3.02507800e+00	1.44268850e-03	-5.63082700e-07	1.01858130e-10	-6.91095100e-15	2
-1.42683500e+04	6.10821700e+00	3.26245100e+00	1.51194090e-03	-3.88175500e-06	3
5.58194400e-09	-2.47495100e-12	-1.43105390e+04	4.84889700e+00		4
H2O		300	5000	1000	1
2.67214500e+00	3.05629300e-03	-8.73026000e-07	1.20099640e-10	-6.39161800e-15	2
-2.98992100e+04	6.86281700e+00	3.38684200e+00	3.47498200e-03	-6.35469600e-06	3
6.96858100e-09	-2.50658800e-12	-3.02081100e+04	2.59023200e+00		4
H		300	5000	1000	1
2.50000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2
2.54716200e+04	-4.60117600e-01	2.50000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	3
0.00000000e+00	0.00000000e+00	2.54716200e+04	-4.60117600e-01		4
He		300	5000	1000	1
2.50000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2
-7.45375000e+02	9.15348900e-01	2.50000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	3
0.00000000e+00	0.00000000e+00	-7.45375000e+02	9.15348800e-01		4
H2		300	5000	1000	1
2.99142300e+00	7.00064400e-04	-5.63382800e-08	-9.23157800e-12	1.58275190e-15	2
-8.35034000e+02	-1.35511010e+00	3.29812400e+00	8.24944100e-04	-8.14301500e-07	3
-9.47543400e-11	4.13487200e-13	-1.01252090e+03	-3.29409400e+00		4
N2O4		300	5000	1000	1
1.04822010e+01	5.97227200e-03	-2.56404300e-06	4.91688500e-10	-3.49096900e-14	2
-2.84998800e+03	-2.61228900e+01	3.62459200e+00	2.47470800e-02	-2.17287400e-05	3
9.92710300e-09	-2.22281700e-12	-9.12824100e+02	9.45717400e+00		4
N2O3		6000	1000	1	
9.08583845e+00	3.37756330e-03	-1.31583890e-06	2.30762329e-10	-1.47151267e-14	2
7.27160146e+03	-1.55361904e+01	5.81083964e+00	1.43330962e-02	-1.96208597e-05	3
1.73060735e-08	-6.46553954e-12	8.19184453e+03	1.20461321e+00		4
N2H2		300	5000	1000	1
3.37118500e+00	6.03996800e-03	-2.30385300e-06	4.06278900e-10	-2.71314400e-14	2
2.41817200e+04	4.98058500e+00	1.61799940e+00	1.30631220e-02	-1.71571100e-05	3
1.60560790e-08	-6.09363800e-12	2.46752600e+04	1.37946700e+01		4
N2H3		300	5000	1000	1
4.44184600e+00	7.21427000e-03	-2.49568400e-06	3.92056400e-10	-2.29894900e-14	2
1.66422110e+04	-4.27520400e-01	3.17420300e+00	4.71590700e-03	1.33486710e-05	3
-1.91968400e-08	7.48756300e-12	1.72726900e+04	7.55722400e+00		4
N2H4		300	5000	1000	1
4.97731700e+00	9.59551900e-03	-3.54763900e-06	6.12429900e-10	-4.02979500e-14	2
9.34121900e+03	-2.96298900e+00	6.44260500e-02	2.74972900e-02	-2.89945100e-05	3
1.74523900e-08	-4.42228200e-12	1.04519170e+04	2.12778900e+01		4
HNNO		300	4000	1500	1
6.99121700e+00	1.87597000e-03	-2.12458400e-07	-6.71047200e-11	1.23050800e-14	2
2.49756600e+04	-1.12352290e+01	2.23829800e+00	1.35919970e-02	-1.17987280e-05	3
5.39297000e-09	-1.01085890e-12	2.66025800e+04	1.41367890e+01		4
HNOH		300	4000	1500	1
6.39613400e+00	1.82106700e-03	-1.87089100e-07	-7.84447100e-11	1.44485550e-14	2
7.85961500e+03	-1.04047850e+01	2.12527400e+00	1.06628180e-02	-7.60258800e-06	3
3.08164100e-09	-5.72649800e-13	9.55354400e+03	1.30967180e+01		4
HNO3		300	5000	1000	1
7.00384400e+00	5.81149300e-03	-2.33378800e-06	4.28881400e-10	-2.95938500e-14	2
-1.88995200e+04	-1.04786280e+01	1.35318500e+00	2.22002400e-02	-1.97881100e-05	3
8.77390800e-09	-1.65838440e-12	-1.73856200e+04	1.85186800e+01		4
NH2OH		6000	1000	1	
3.98241375e+00	7.99825642e-03	-2.74883544e-06	4.22874218e-10	-2.42498273e-14	2
-6.44279418e+03	3.22666600e+00	2.67285464e+00	1.13645347e-02	-4.92179546e-06	3
-9.18041765e-11	6.06669407e-13	-6.08956846e+03	1.00068112e+01		4
H2NO		300	4000	1500	1
5.67334600e+00	2.29883600e-03	-1.77444500e-07	-1.10348180e-10	1.85976200e-14	2
5.56932500e+03	-6.15354000e+00	2.53058900e+00	8.59603500e-03	-5.47103000e-06	3
2.27624900e-09	-4.64807300e-13	6.86803000e+03	1.12665060e+01		4
CNN		300	5000	1000	1
4.78593000e+00	2.55955300e-03	-1.00313260e-06	1.80714800e-10	-1.22738270e-14	2
6.87041100e+04	-2.95395700e-01	3.52443600e+00	7.27192300e-03	-8.27269800e-06	3
5.62870400e-09	-1.64157590e-12	6.89964700e+04	5.93244400e+00		4
H2CNO		300	4000	1500	1
8.48563900e+00	2.63327700e-03	-3.01749800e-07	-8.34191600e-11	1.59397730e-14	2
1.71643400e+04	-2.05215600e+01	1.04585590e+00	2.12649300e-02	-1.96275300e-05	3
9.65959200e-09	-1.94106800e-12	1.97461100e+04	1.91971800e+01		4
C2N2		300	5000	1000	1
6.54800200e+00	3.98470700e-03	-1.63421640e-06	3.03859600e-10	-2.11106900e-14	2
3.49071600e+04	-9.73579000e+00	4.26545900e+00	1.19225690e-02	-1.34201420e-05	3
9.19229700e-09	-2.77894100e-12	3.54788700e+04	1.71321200e+00		4
HCNH		300	4000	1000	1
4.92329200e+00	3.33289700e-03	-3.37089600e-07	-1.90161900e-10	3.53182500e-14	2
3.13266900e+04	-1.63250880e+00	2.75945600e+00	6.10338600e-03	7.71314900e-07	3
-2.06309300e-09	1.93191900e-13	3.21724700e+04	1.05748950e+01		4
AR		300	5000	1000	1
2.50000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2
-7.45375000e+02	4.36600000e+00	2.50000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	3
0.00000000e+00	0.00000000e+00	-7.45375000e+02	4.36600000e+00		4
HNC		300	5000	1500	1
5.28346400e+00	1.09247600e-03	-1.17086500e-07	-2.30867200e-11	3.95067300e-15	2
2.16142302e+04	-6.38821800e+00	3.59237700e+00	5.56134000e-03	-5.93682300e-06	3
3.78232900e-09	-9.36509200e-13	2.22826802e+04	2.73216000e+00	3	
HON		300	5000	1671	1
3.78577430e+00	2.86062728e-03	-1.02423922e-06	1.64463139e-10	-9.77943616e-15	2
2.93319701e+04	3.12193293e+00	3.33656431e+00	2.67682939e-03	5.61801303e-07	3
-1.11362279e-09	2.84076438e-13	2.95979751e+04	5.96343188e+00		4
NCN		300	4000	1500	1
6.65212000e+00	6.10803400e-04	-1.38972660e-07	2.69554900e-12	1.66994390e-15	2
5.17240300e+04	-1.13851660e+01	3.10127000e+00	9.98167400e-03	-9.92070100e-06	3
4.75891900e-09	-8.96862600e-13	5.28575700e+04	7.31757900e+00		4
aC3H4		300	5000	1000	1

6.10415280e+00	1.13833900e-02	-4.03684000e-06	6.62473520e-10	-4.15767040e-14	2
2.03720970e+04	-9.70453180e+00	1.12199900e+00	2.41315760e-02	-1.46200230e-05	3
3.34716410e-09	9.08834780e-14	2.18102210e+04	1.63263610e+01		4
pC3H4		300	5000	1000	1
5.96553670e+00	1.13269200e-02	-3.96639330e-06	6.44392980e-10	-4.01195770e-14	2
1.96645990e+04	-8.26148470e+00	2.06190180e+00	2.05996860e-02	-1.05565810e-05	3
1.34533470e-09	4.79995330e-13	2.08493220e+04	1.23625220e+01		4
C4H2		300	5000	1000	1
9.03140700e+00	6.04725200e-03	-1.94878800e-06	2.75486300e-10	-1.38560800e-14	2
5.29473500e+04	-2.38506700e+01	4.00519100e+00	1.98100000e-02	-9.86587700e-06	3
-6.63515800e-09	6.07741300e-12	5.42406500e+04	1.84573600e+00		4
C4H4		300	5000	1000	1
6.33592320e+00	1.51220390e-02	-5.72265390e-06	9.82675050e-10	-6.36381680e-14	2
3.39155600e+04	-7.33579750e+00	1.51924670e+00	2.99647520e-02	-1.94559490e-05	3
3.98373200e-09	6.42563480e-13	3.49971410e+04	1.67836570e+01		4
12C4H6		300	5000	1000	1
8.84176160e+00	1.58439170e-02	-5.32888320e-06	8.38874750e-10	-5.09560420e-14	2
1.53580180e+04	-2.15692410e+01	1.31610990e+00	3.27816900e-02	-1.73679840e-05	3
3.15490540e-09	2.44415250e-13	1.77897360e+04	1.86520390e+01		4
13C4H6		300	5000	1000	1
8.05184560e+00	1.75408890e-02	-6.17606570e-06	1.00476560e-09	-6.24795420e-14	2
9.56979490e+03	-1.86117100e+01	-2.92244730e-01	3.87252010e-02	-1.67067190e-05	3
-8.10809020e-09	6.74215410e-12	1.17492360e+04	2.44447020e+01		4
1C4H6		300	5000	1000	1
8.31479280e+00	1.65023150e-02	-5.63127970e-06	8.99076200e-10	-5.53412360e-14	2
1.60299180e+04	-1.86314260e+01	1.47751750e+00	3.30414320e-02	-1.81985470e-05	3
3.29132210e-09	4.17838530e-13	1.80940270e+04	1.74276050e+01		4
2C4H6		300	5000	1000	1
8.62662040e+00	1.55367210e-02	-5.12988570e-06	8.00303710e-10	-4.84877840e-14	2
1.34369370e+04	-2.15749890e+01	1.94849460e+00	2.82191690e-02	-1.18154860e-05	3
1.18044170e-09	2.52652420e-13	1.58471100e+04	1.50142250e+01		4
iC4H8		300	5000	1000	1
1.02335440e+01	1.84123110e-02	-5.91749490e-06	9.05123030e-10	-5.40647210e-14	2
-6.99659080e+03	-3.07970350e+01	8.72092900e-01	3.83495320e-02	-1.88256670e-05	3
2.73737210e-09	4.33987260e-13	-3.85669920e+03	1.96536830e+01		4
C5H8		300	5000	1000	1
1.16709920e+01	2.38781160e-02	-8.87986880e-06	1.50700040e-09	-9.68335110e-14	2
2.96068750e+03	-3.83880650e+01	3.67351530e+00	3.19013740e-02	-4.07540570e-06	3
-4.48399230e-09	1.03731150e-12	6.61596730e+03	8.14451220e+00		4
iC5H8		300	5000	1000	1
1.07596690e+01	2.23700140e-02	-7.71850960e-06	1.24094450e-09	-7.66999310e-14	2
4.21521290e+03	-3.15306630e+01	-2.95503500e-01	5.30583560e-02	-3.41725060e-05	3
6.87926830e-09	1.08420180e-12	7.10244920e+03	2.52047500e+01		4
cC5H6		300	5000	1350	1
1.03750320e+01	1.86971170e-02	-6.72244140e-06	1.11371880e-09	-7.03483160e-14	2
1.10543100e+04	-3.47974630e+01	2.98258100e-01	4.14836150e-02	-2.23484570e-05	3
2.69612930e-09	1.10384530e-12	1.43420230e+04	1.90391460e+01		4
cC6H6		300	5000	1315	1
8.74520420e+00	2.40077800e-02	-8.98179680e-06	1.52909670e-09	-9.83815550e-14	2
5.30386960e+03	-2.67564900e+01	-4.60981370e+00	5.87422890e-02	-3.65577330e-05	3
5.98004620e-09	1.65499680e-12	9.02951860e+03	4.26359560e+01		4
C7H8		300	5000	1150	1
1.19231880e+01	2.89345400e-02	-1.06447160e-05	1.79063900e-09	-1.14231500e-13	2
-3.64710870e+02	-4.12695590e+01	-4.85775610e+00	7.01245370e-02	-4.32117450e-05	3
9.22911880e-09	5.54345520e-13	4.68518020e+03	4.70975490e+01		4
cC5H4O		300	5000	1000	1
1.47719810e+01	8.59433333e-03	-1.39533333e-06	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2
2.14058390e+02	-5.70838700e+01	-4.00879600e+00	6.06742500e-02	-5.52271933e-05	3
2.48997029e-08	-4.36698246e-12	5.54730158e+03	4.02769996e+01		4
C3H2		300	5000	1000	1
6.53085300e+00	5.87031600e-03	-1.72077600e-06	2.12749800e-10	-8.29191000e-15	2
5.11521300e+04	-1.12272780e+01	2.69107700e+00	1.48036640e-02	-3.25055100e-06	3
-8.64436300e-09	5.28487700e-12	5.21907200e+04	8.75739100e+00		4
C2H3CHO		300	5000	1000	1
1.22178250e+01	1.29615880e-02	-6.17746540e-06	1.25014050e-09	-9.11699710e-14	2
-1.51248860e+04	-4.16534370e+01	9.31374370e-01	3.55744180e-02	-3.33472640e-05	3
2.83980340e-08	-1.13956440e-11	-1.06143290e+04	2.10594920e+01		4
cC3H4		300	5000	1000	1
6.50296500e+00	1.11035930e-02	-3.95049390e-06	6.49199030e-10	-4.07510840e-14	2
3.02561430e+04	-1.20888600e+01	1.30292320e+00	2.29853630e-02	-1.19886420e-05	3
1.31756470e-09	6.35206240e-13	3.18923980e+04	1.55772820e+01		4
cC3H6		300	5000	1000	1
4.69435880e+00	1.90429410e-02	-7.05091450e-06	1.19230790e-09	-7.63855800e-14	2
3.62253120e+03	-5.00236510e+00	-3.15403990e+00	3.97986100e-02	-2.36758640e-05	3
3.68003760e-09	1.13061610e-12	5.77141160e+03	3.56382640e+01		4
tC4H4		300	5000	1000	1
8.67126390e+00	1.16623200e-02	-4.10495340e-06	6.69399700e-10	-4.17884080e-14	2
3.43339040e+04	-2.02739530e+01	2.14471550e+00	2.77530360e-02	-1.64768120e-05	3
2.92142510e-09	5.13877240e-13	3.62649080e+04	1.40154680e+01		4
C6H2		300	5000	1000	1
1.27565190e+01	8.03438100e-03	-2.61821500e-06	3.72506000e-10	-1.87885000e-14	2
8.07546900e+04	-4.04126200e+01	5.75108500e+00	2.63671900e-02	-1.16675960e-05	3
-1.07144980e-08	8.79029700e-12	8.26201200e+04	-4.33553200e+00		4
cC4H6		300	5000	1000	1
8.95631360e+00	1.74556650e-02	-6.36103820e-06	1.06355680e-09	-6.75944290e-14	2
2.50131890e+04	-2.41222830e+01	-2.38887790e-01	3.93458080e-02	-2.20486070e-05	3
2.90830340e-09	1.08028640e-12	2.78017460e+04	2.44476740e+01		4
1C6H4		300	5000	1000	1
1.27152090e+01	1.38396620e-02	-4.37654400e-06	3.15416360e-10	-4.66190260e-14	2
5.70310610e+04	-3.94646000e+01	2.95902250e-01	5.80533180e-02	-6.77667560e-05	3
4.33767620e-08	-1.14188640e-11	6.00013710e+04	2.23189700e+01		4
1C6H8		300	5000	1000	1
1.43265650e+01	2.23553050e-02	-7.84420170e-06	1.27688600e-09	-7.96417920e-14	2
6.55546110e+03	-5.53247960e+01	-1.96812830e+00	6.48691800e-02	-4.27246270e-05	3
8.63224960e-09	1.22623840e-12	1.11200090e+04	2.93830380e+01		4
cC6H8		300	5000	1000	1

1.43265650e+01	2.23553050e-02	-7.84420170e-06	1.27688600e-09	-7.96417920e-14	2
6.55546110e+03	-5.53247960e+01	-1.96812830e+00	6.48691800e-02	-4.27246270e-05	3
8.63224960e-09	1.22623840e-12	1.11200090e+04	2.93830380e+01		4
cC6H10		300	5000	1000	1
1.10123580e+01	3.25949970e-02	-1.20117710e-05	2.02311150e-09	-1.29178930e-13	2
-6.74919710e+03	-3.80376820e+01	-6.43860050e+00	7.75187390e-02	-4.85301130e-05	3
9.78413970e-09	1.15535210e-12	-1.78449120e+03	5.29365580e+01		4
cC8H10		300	5000	1000	1
1.70642090e+01	2.81088000e-02	-9.28469490e-06	1.44577050e-09	-8.73110040e-14	2
-6.40964640e+03	-6.80265070e+01	-3.10237670e+00	7.27352570e-02	-3.99506130e-05	3
6.69471810e-09	8.69788510e-13	1.62027470e+02	3.99969100e+01		4
iC3H7		300	5000	1000	1
8.67077640e+00	1.34243510e-02	-3.52329110e-06	4.62887090e-10	-2.47450970e-14	2
7.17326660e+03	-2.17194820e+01	4.36046450e-01	3.33858020e-02	-2.16413900e-05	3
8.23267410e-09	-1.38159820e-12	9.79556050e+03	2.20109020e+01		4
C3H3		300	5000	1000	1
7.81167850e+00	5.61433330e-03	-1.27910880e-06	1.52699740e-10	-7.71610590e-15	2
3.80244850e+04	-1.65933140e+01	1.91262610e+00	2.37303820e-02	-2.37435140e-05	3
1.39034550e-08	-3.51106230e-12	3.96166290e+04	1.35643020e+01		4
C3H5		300	5000	1000	1
8.45883958e+00	1.12695483e-02	-3.83792864e-06	5.94059119e-10	-3.43918030e-14	2
1.63576092e+04	-2.25809450e+01	-5.29131958e-01	3.34559100e-02	-2.53401027e-05	3
1.02865754e-08	-1.73258340e-12	1.93834226e+04	2.53067131e+01		4
C3H6Y		300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
1C3H5		300	4000	1000	1
7.26761830e+00	9.95842090e-03	-2.45575300e-06	3.05401180e-10	-1.55593210e-14	2
2.75231740e+04	-1.28718000e+01	1.21738980e+00	2.43436550e-02	-1.70271470e-05	3
9.02195920e-09	-2.49572870e-12	2.95548110e+04	1.95366840e+01		4
2C3H5		300	4000	1000	1
7.85362050e+00	9.57483520e-03	-2.38177310e-06	3.03280150e-10	-1.60030820e-14	2
2.82400100e+04	-1.66147860e+01	3.77936210e-01	3.02345470e-02	-2.74635510e-05	3
1.71045860e-08	-4.91955830e-12	3.05268160e+04	2.25320420e+01		4
nC4H3		300	5000	1000	1
8.15944940e+00	8.45333000e-03	-2.25541410e-06	3.01411670e-10	-1.63877940e-14	2
6.24148060e+04	-1.55393320e+01	1.35561200e+00	3.28203660e-02	-3.51093660e-05	3
2.06363210e-08	-5.06054360e-12	6.39115470e+04	1.80025880e+01		4
iC4H3		300	5000	1000	1
1.13140970e+01	5.01441400e-03	-5.35044500e-07	-2.82530900e-10	5.40327900e-14	2
5.18121170e+04	-3.06243520e+01	6.54579900e+00	1.24247700e-02	5.60322600e-07	3
-5.63114100e-09	1.66521800e-12	5.35250300e+04	-4.26408200e+00		4
nC4H5		300	5000	1000	1
8.77244400e+00	1.26763050e-02	-3.59771590e-06	5.03476980e-10	-2.82907820e-14	2
3.85293770e+04	-1.99706400e+01	-1.11098060e+00	4.65973240e-02	-4.58651160e-05	3
2.37673670e-08	-5.06237500e-12	4.07322700e+04	2.90182110e+01		4
iC4H5		300	5000	1040	1
9.05449980e+00	1.29567000e-02	-3.72000000e-06	3.33333333e-10	-0.00000000e+00	2
3.34113130e+04	-2.25461650e+01	4.12679000e-01	3.52968000e-02	-2.27193000e-05	3
5.62976000e-09	0.00000000e+00	3.58921400e+04	2.25435540e+01		4
13C4H5		300	5000	1000	1
9.78345810e+00	1.08644920e-02	-2.84747490e-06	3.76317060e-10	-2.03449540e-14	2
3.40971750e+04	-2.46366810e+01	2.16352870e+00	3.11859360e-02	-2.32029980e-05	3
9.79141570e-09	-1.78143510e-12	3.63400000e+04	1.51581500e+01		4
14C4H5		300	5000	1000	1
1.02402530e+01	1.02477630e-02	-2.60920840e-06	3.36543960e-10	-1.78358030e-14	2
3.98549920e+04	-2.68962270e+01	5.64574600e-01	4.23669330e-02	-4.69846710e-05	3
3.07572630e-08	-8.50658350e-12	4.23554770e+04	2.19915010e+01		4
21C4H5		300	5000	1000	1
1.03565700e+01	9.68464460e-03	-2.37205520e-06	2.98074400e-10	-1.55563890e-14	2
3.28149310e+04	-2.80886960e+01	1.11408690e+00	3.70019600e-02	-3.93027990e-05	3
2.73545330e-08	-8.21610310e-12	3.55850000e+04	1.99354900e+01		4
IC6H5		300	5000	1000	1
1.58853890e+01	1.03650260e-02	-2.62490970e-06	3.37735310e-10	-1.78956280e-14	2
6.42638390e+04	-5.62855050e+01	-6.91344560e-01	6.05435450e-02	-5.68359170e-05	3
2.51535060e-08	-4.22444460e-12	6.84590160e+04	2.79292110e+01		4
IC6H7		300	5000	1000	1
1.60836670e+01	1.46528450e-02	-3.92463020e-06	5.26682480e-10	-2.87577440e-14	2
4.22502080e+04	-5.74045640e+01	-1.89885320e+00	6.90147950e-02	-6.23727970e-05	3
2.69894470e-08	-4.42278550e-12	4.67975900e+04	3.39540020e+01		4
cC6H4		300	5000	1000	1
1.37286390e+01	1.48000000e-02	-5.90080000e-06	1.05160000e-09	-6.99390000e-14	2
3.75159420e+04	-5.35411560e+01	-2.95830000e+00	6.18200000e-02	-4.71720000e-05	3
1.04380000e-08	1.48180000e-12	4.17930000e+04	3.18270000e+01		4
cC6H5		300	5000	1100	1
1.05401400e+01	1.73260310e-02	-5.37265350e-06	8.00943760e-10	-4.69917350e-14	2
3.44290420e+04	-3.32320850e+01	-3.50548510e+00	5.12160620e-02	-2.84979030e-05	3
1.32929090e-09	2.71573820e-12	3.85523950e+04	4.05964510e+01		4
cC6H7		300	5000	1000	1
1.61511020e+01	1.60768420e-02	-4.63928930e-06	6.56124320e-10	-3.70837700e-14	2
1.66402460e+04	-6.30127300e+01	-1.10019670e+00	6.06523190e-02	-4.17878760e-05	3
9.91686470e-09	5.26584360e-13	2.15587500e+04	2.69260060e+01		4
cC6H9		300	5000	1000	1
1.32300550e+01	2.54761020e-02	-8.21153750e-06	1.25894540e-09	-7.53377330e-14	2
3.17763280e+03	-4.77742460e+01	-5.61140200e+00	7.35848100e-02	-4.82743130e-05	3
1.17497110e-08	2.14267840e-13	8.63838090e+03	5.07312930e+01		4
1C4H7		300	5000	1000	1
1.11427790e+01	1.37405870e-02	-3.62937070e-06	4.82875180e-10	-2.62517300e-14	2
1.95500550e+04	-3.20371480e+01	-1.20252690e+00	5.10089920e-02	-5.05889290e-05	3
3.07290410e-08	-8.22971730e-12	2.29934940e+04	3.14213940e+01		4
2C4H7		300	5000	1000	1
1.09218910e+01	1.31260640e-02	-3.29414430e-06	4.18705040e-10	-2.18722100e-14	2
2.20770020e+04	-3.13608780e+01	1.98354230e+00	3.19818180e-02	-1.87718780e-05	3
8.12989410e-09	-2.16003540e-12	2.52465550e+04	1.72303070e+01		4
C4H7Y		300	5000	1000	1

1.12103578e+01	1.60483196e-02	-5.46502292e-06	8.45941053e-10	-4.89772739e-14	2
1.09041937e+04	-3.55593015e+01	-3.50508352e-01	4.26511243e-02	-2.90979373e-05	3
1.05403914e-08	-1.60059854e-12	1.49933591e+04	2.67295696e+01		4
C4H7T		300	5000	1000	1
1.00118210e+01	1.46495720e-02	-3.90181090e-06	5.19579550e-10	-2.81170230e-14	2
2.36573440e+04	-2.58180120e+01	4.62889080e-01	3.82310640e-02	-2.61214550e-05	3
1.09825780e-08	-2.29185400e-12	2.66590720e+04	2.47502710e+01		4
iC4H7		300	5000	1000	1
1.16918710e+01	1.36701980e-02	-3.65649630e-06	4.89325860e-10	-2.66193520e-14	2
9.99494730e+03	-3.74872930e+01	2.46741320e-01	4.09235730e-02	-2.82216590e-05	3
1.18525190e-08	-2.62922260e-12	1.36814980e+04	2.34649850e+01		4
C4H7V		300	5000	1000	1
1.06841960e+01	1.41194160e-02	-3.73873760e-06	4.96258260e-10	-2.68214810e-14	2
2.46853300e+04	-3.00638580e+01	-3.98302610e-01	4.41436170e-02	-3.65023370e-05	3
1.89698590e-08	-4.67693250e-12	2.79885510e+04	2.78535880e+01		4
C5H9Y		300	5000	1000	1
1.31691880e+01	1.97270640e-02	-5.61677140e-06	7.88450360e-10	-4.44298190e-14	2
7.09851560e+03	-4.31514430e+01	-7.83243920e-02	5.17070260e-02	-3.37492460e-05	3
1.24557570e-08	-2.31204140e-12	1.12702330e+04	2.71232130e+01		4
iC5H9		300	5000	1000	1
1.48012260e+01	1.94090050e-02	-5.68488890e-06	8.11742340e-10	-4.61322740e-14	2
1.42464530e+04	-5.09135510e+01	-5.23607370e-01	6.40759840e-02	-5.81799720e-05	3
3.17374680e-08	-7.82036760e-12	1.85595720e+04	2.81621970e+01		4
CH2CHCO		300	5000	1000	1
1.00700270e+01	5.41333333e-03	-8.13333333e-07	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2
3.31196520e+03	-2.67741640e+01	6.88339998e-01	2.96916174e-02	-2.44631000e-05	3
1.08326433e-08	-2.07947369e-12	6.14549990e+03	2.24878210e+01		4
cC3H3		300	5000	1000	1
8.19220070e+00	5.43517200e-03	-1.23503390e-06	1.46212920e-10	-7.29506960e-15	2
4.93005470e+04	-1.88445240e+01	1.85053060e+00	2.30160620e-02	-2.10121380e-05	3
1.16536770e-08	-2.97430330e-12	5.11606760e+04	1.41757760e+01		4
C4H4O		300	5000	1000	1
1.36392270e+01	6.89022360e-03	-1.03436771e-06	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2
-1.61670880e+04	-4.58355090e+01	4.05255258e+00	2.05688699e-02	2.14189191e-05	3
-4.94497422e-08	2.29044834e-11	-1.31226264e+04	6.23872791e+00		4
cC5H5OH		300	5000	1000	1
1.62967910e+01	1.06748415e-02	-1.59125793e-06	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2
-1.16884120e+04	-6.24845730e+01	-4.34064054e+00	6.64316028e-02	-5.75739055e-05	3
2.53924081e-08	-4.52908978e-12	-5.71076222e+03	4.49764544e+01		4
cC6H5OH		300	5000	1000	1
1.21724480e+01	2.26106460e-02	-8.19843810e-06	1.36557220e-09	-8.65390860e-14	2
-1.72143530e+04	-4.03665950e+01	-3.10167340e+00	6.46502300e-02	-4.43004360e-05	3
9.27298060e-09	1.34258820e-12	-1.31887010e+04	3.81616290e+01		4
C6H4O2		300	5000	1000	1
1.75770220e+01	1.10024166e-02	-1.84269625e-06	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2
-2.00217030e+04	-6.75528150e+01	3.65495490e+00	2.59107392e-02	3.55518844e-05	3
-6.79349517e-08	2.95541152e-11	-1.49457422e+04	1.02682571e+01		4
C6H5C2H		300	5000	1000	1
1.22202310e+01	2.72169240e-02	-1.04090910e-05	1.80049110e-09	-1.17185950e-13	2
3.14748550e+04	-4.12551660e+01	-3.12476490e+00	7.03762320e-02	-4.78151160e-05	3
9.60828390e-09	1.66673450e-12	3.54001400e+04	3.72394380e+01		4
C8H10		300	5000	1000	1
1.56237590e+01	3.11032520e-02	-1.07685330e-05	1.73651370e-09	-1.07607910e-13	2
-4.24274570e+03	-5.88241850e+01	-4.44163700e+00	8.02843870e-02	-4.81623100e-05	3
8.18408190e-09	1.72286180e-12	1.71868960e+03	4.66916050e+01		4
C8H8		300	5000	1000	1
1.44985390e+01	2.81329080e-02	-1.00511170e-05	1.65621130e-09	-1.04137460e-13	2
1.07025720e+04	-5.26599750e+01	-3.60500190e+00	7.49855040e-02	-4.89126870e-05	3
1.09114440e-08	7.53144670e-13	1.58484070e+04	4.16736450e+01		4
cC10H10		300	5000	1000	1
2.46973200e+01	2.19746000e-02	-3.62487000e-06	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2
4.36021700e+03	-1.10686090e+02	-7.75849000e+00	1.04406000e-01	-8.02759000e-05	3
3.18661000e-08	-5.19066000e-12	1.42222780e+04	6.00804450e+01		4
C6H5CHO		300	5000	1000	1
2.78189070e+01	6.26376920e-03	-1.46616700e-06	1.80068270e-10	-9.35662830e-15	2
-1.58416960e+04	-1.27361310e+02	-3.44312570e+00	6.68329520e-02	-3.49903750e-05	3
3.24329450e-09	1.14447510e-12	-4.68609130e+03	4.34725460e+01		4
C12H10		300	5000	1000	1
1.96202090e+01	4.15631640e-02	-1.53948640e-05	2.60531020e-09	-1.67075610e-13	2
1.21429610e+04	-8.15213650e+01	-8.99081990e+00	1.17879120e-01	-7.94179210e-05	3
1.66131940e-08	2.14317080e-12	1.99730120e+04	6.65653380e+01		4
C6H5OOH		6000	1000	1	
1.61396041e+01	2.08447848e-02	-7.64070773e-06	1.24667046e-09	-7.51132000e-14	2
-7.68952573e+03	-5.95754960e+01	2.63159057e-01	4.23800271e-02	3.05412431e-05	3
-8.13196326e-08	3.86504418e-11	-2.41155401e+03	2.73095957e+01		4
cC5H5		300	5000	1495	1
1.20789290e+01	1.24191740e-02	-3.51190760e-06	4.90883000e-10	-2.75983950e-14	2
2.53616540e+04	-4.15641140e+01	1.13846800e+00	3.74575780e-02	-2.18672690e-05	3
4.43325290e-09	2.44626070e-13	2.88509240e+04	1.67583690e+01		4
IC5H5		300	5000	1000	1
1.35167480e+01	1.05855000e-02	-2.79757980e-06	3.69919400e-10	-1.98911410e-14	2
4.08129340e+04	-4.60121060e+01	-5.38435280e-01	4.99602590e-02	-4.31630760e-05	3
1.85731360e-08	-3.17718720e-12	4.47165590e+04	2.66072350e+01		4
cC5H3O		300	5000	1000	1
1.33577520e+01	9.94676171e-03	-3.53224669e-06	5.62416803e-10	-3.32119217e-14	2
2.87744760e+04	-4.75451950e+01	-2.97900157e+00	5.40428052e-02	-4.87013197e-05	3
2.18001279e-08	-3.86113970e-12	3.35757242e+04	3.76713392e+01		4
cC5H5O		300	5000	1000	1
1.52897940e+01	1.02727728e-02	-1.67867868e-06	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2
1.47184290e+04	-5.77355440e+01	-4.14389396e+00	6.19021762e-02	-5.17179700e-05	3
2.10902448e-08	-3.24666882e-12	2.03939516e+04	4.36794452e+01		4
cC5H4OH		300	5000	1000	1
1.73527230e+01	7.58919635e-03	-1.01337052e-06	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2
6.48491650e+02	-6.80886310e+01	-1.04398319e+00	4.67863680e-02	-7.51753376e-06	3
-3.69241000e-08	2.26277976e-11	6.32013214e+03	2.96973060e+01		4
cC6H5O		300	5000	1000	1

1.34000240e+01	1.65681240e-02	-4.93192420e-06	7.12776120e-10	-4.08643900e-14	2
-2.11332080e+02	-4.62837740e+01	-3.35574050e+00	6.18839490e-02	-4.34461840e-05	3
9.27532980e-09	1.35078170e-12	4.30563960e+03	4.02001570e+01		4
C6H5O2		300	5000	1000	1
1.07250490e+01	2.54907970e-02	-9.14497104e-06	1.18857745e-09	0.00000000e+00	2
1.64903720e+04	-2.83085160e+01	3.38459938e+01	-1.59878692e-01	4.59395807e-04	3
-4.73572629e-07	1.68468973e-10	1.48704195e+04	-1.20786752e+02		4
cC6H4OH		300	5000	1000	1
1.37690390e+01	1.63675080e-02	-4.89716970e-06	7.12275740e-10	-4.11204380e-14	2
1.19661980e+04	-4.75576910e+01	-1.93870690e+00	5.67181330e-02	-3.52675230e-05	3
3.65268060e-09	2.74594950e-12	1.63295680e+04	3.41052250e+01		4
OC6H4OH		300	5000	1000	1
2.05569330e+01	1.26293184e-02	-4.44613566e-06	7.03825305e-10	-4.13938387e-14	2
-1.27469670e+04	-7.78289720e+01	-1.20506225e+00	7.73615994e-02	-7.81529266e-05	3
3.89250905e-08	-7.52615341e-12	-6.84054592e+03	3.37494498e+01		4
HOC6H4CH3		300	5000	1004	1
5.01263070e+00	4.41360400e-02	-1.80760450e-05	3.28251800e-09	-2.21211570e-13	2
-1.83387430e+04	2.08624060e+00	-3.46551420e+00	7.59825710e-02	-5.11145440e-05	3
1.11172350e-08	1.62748480e-12	-1.70994750e+04	4.22501370e+01		4
C6H4OHCCHO		300	5000	1000	1
2.67186490e+01	1.16875600e-02	-3.54721920e-06	5.21104330e-10	-3.02842910e-14	2
-3.76089500e+04	-1.16592200e+02	-2.32177140e+00	7.39374160e-02	-4.44688340e-05	3
6.99721130e-09	1.20578860e-12	-2.79191600e+04	3.97551460e+01		4
C6H5CH2OH		300	5000	1000	1
1.12195650e+01	3.71493730e-02	-1.42541490e-05	2.47272490e-09	-1.61345460e-13	2
-9.20864060e+03	-2.77324710e+01	-4.09766440e+00	8.12278090e-02	-5.22305490e-05	3
9.05530140e-09	2.47127150e-12	-5.44399610e+03	5.01326180e+01		4
C6H5CH2OOH		300	5000	1000	1
1.12195650e+01	3.71493730e-02	-1.42541490e-05	2.47272490e-09	-1.61345460e-13	2
-9.20864060e+03	-2.77324710e+01	-4.09766440e+00	8.12278090e-02	-5.22305490e-05	3
9.05530140e-09	2.47127150e-12	-5.44399610e+03	5.01326180e+01		4
C14H14		300	5000	1000	1
2.90766440e+01	4.38931880e-02	-1.48572190e-05	2.35789210e-09	-1.44502980e-13	2
3.15879150e+03	-1.28627500e+02	-8.39612010e+00	1.34228510e-01	-8.12288640e-05	3
1.17064670e-08	4.01600930e-12	1.44185310e+04	6.89193650e+01		4
C14H12		300	5000	1000	1
2.71544070e+01	4.22904830e-02	-1.47834800e-05	2.40109980e-09	-1.49584650e-13	2
1.62438410e+04	-1.19099900e+02	-6.94650080e+00	1.27651170e-01	-8.10156710e-05	3
1.40451110e-08	3.17881660e-12	2.61651210e+04	5.95028000e+01		4
C7H7		300	5000	1395	1
1.42746780e+01	2.23234090e-02	-7.22024790e-06	1.10863720e-09	-6.63552190e-14	2
1.72896730e+04	-5.34545380e+01	-4.71217300e+00	7.20938670e-02	-5.28409400e-05	3
1.83329260e-08	-2.29046580e-12	2.26740820e+04	4.55017090e+01		4
C6H4CH3		300	5000	1000	1
1.36691750e+01	2.22495350e-02	-7.03732390e-06	1.06372130e-09	-6.29926610e-14	2
2.87987690e+04	-4.84876700e+01	-3.54744860e+00	6.11608510e-02	-3.16791340e-05	3
1.09499900e-09	2.85284770e-12	3.41826840e+04	4.31107560e+01		4
C6H4OHCCHO		300	5000	1000	1
2.62439510e+01	8.94604160e-03	-2.13979430e-06	2.63673670e-10	-1.35493630e-14	2
-1.99315760e+04	-1.14072190e+02	-1.21108380e+00	6.16656730e-02	-2.55451430e-05	3
-6.31373840e-09	4.70461520e-12	-1.03338530e+04	3.55764430e+01		4
C6H4CH3O3		300	5000	1000	1
1.11702400e+01	3.80490720e-02	-1.40365860e-05	2.36779090e-09	-1.51451730e-13	2
-1.24031920e+04	-2.43456270e+01	-4.17074920e+00	9.12901390e-02	-7.02319590e-05	3
2.02825370e-08	2.29097560e-13	-9.50574120e+03	5.04160730e+01		4
OC6H4CH3		300	5000	1050	1
7.13627610e+00	3.57398990e-02	-1.30889220e-05	2.19569030e-09	-1.39846730e-13	2
-1.51290420e+03	-9.15529950e+00	-3.60089950e+00	7.23814220e-02	-4.82283360e-05	3
9.06832740e-09	2.36844480e-12	3.93222050e+02	4.30211640e+01		4
HOC6H4CH2		300	5000	1000	1
8.22242800e+00	3.60331090e-02	-1.35157610e-05	2.30648990e-09	-1.48718790e-13	2
-1.15482950e+03	-1.58327200e+01	-3.60511920e+00	7.99243820e-02	-6.54644460e-05	3
2.49123250e-08	-2.86959430e-12	9.36026490e+02	4.10970920e+01		4
C6H5CO		300	5000	1000	1
2.67688300e+01	4.68178560e-03	-7.83982840e-07	7.32343420e-11	-3.09587010e-15	2
5.67048000e+02	-1.21021700e+02	-2.28109720e+00	5.42100590e-02	-1.52347970e-05	3
-1.08874730e-08	4.93007980e-12	1.14233190e+04	3.97654990e+01		4
C6H5CHOH		300	5000	1000	1
9.98740240e+00	3.12270930e-02	-1.09204880e-05	1.77364070e-09	-1.10462070e-13	2
-6.09598350e+02	-2.35830830e+01	-4.13265320e+00	6.98426660e-02	-4.42785970e-05	3
9.69245400e-09	8.33316600e-13	3.15358200e+03	4.91427380e+01		4
C6H5CH2O		300	5000	1000	1
1.07339010e+01	3.06555930e-02	-1.07381480e-05	1.74512470e-09	-1.08684360e-13	2
8.07898970e+03	-3.02256040e+01	-6.84759900e+00	8.11686440e-02	-5.92743420e-05	3
1.82628950e-08	-1.02181140e-12	1.26358790e+04	5.97005000e+01		4
HOC6H4CH2O		300	5000	1000	1
8.59229900e+00	3.82733870e-02	-1.42897690e-05	2.43147300e-09	-1.56500750e-13	2
-1.18643070e+04	-1.38266360e+01	-5.75639870e+00	8.84764940e-02	-6.92276950e-05	3
2.24780050e-08	-1.11951570e-12	-9.12354980e+03	5.61150890e+01		4
C6H5CH2OO		300	5000	1310	1
1.27854890e+01	3.06637640e-02	-1.06238420e-05	1.71339140e-09	-1.06149500e-13	2
8.04448670e+03	-3.72289930e+01	-5.55918170e+00	8.60463160e-02	-6.52380550e-05	3
2.10140560e-08	-1.42114860e-12	1.22854440e+04	5.52605970e+01		4
cC8H9		300	5000	1000	1
1.63897780e+01	2.63346660e-02	-8.17628730e-06	1.22124220e-09	-7.18133510e-14	2
1.23984550e+04	-6.14066430e+01	-3.10325550e+00	7.32433720e-02	-4.42971610e-05	3
9.21266090e-09	6.41968950e-13	1.83368160e+04	4.15559390e+01		4
1cC8H9		300	5000	1000	1
1.79680340e+01	2.39625180e-02	-7.15492520e-06	1.03757720e-09	-5.96944840e-14	2
1.94312440e+04	-6.92864980e+01	-5.26520200e+00	8.89877600e-02	-7.54492360e-05	3
3.41497320e-08	-6.66954430e-12	2.59605610e+04	5.09400020e+01		4
C6H5C2H2		300	5000	1000	1
1.45908580e+01	2.38828530e-02	-7.56915550e-06	1.14638720e-09	-6.80145370e-14	2
3.44780500e+04	-5.27576730e+01	-1.81721190e+00	6.04601280e-02	-2.74239700e-05	3
-4.05063890e-09	4.81462140e-12	3.95384840e+04	3.44470750e+01		4
cC14H13		300	5000	1000	1

3.00014330e+01	3.86465190e-02	-1.20251170e-05	1.79507200e-09	-1.05304210e-13	2
1.98369370e+04	-1.32223990e+02	-8.09628010e+00	1.34992020e-01	-9.51910110e-05	3
2.88735520e-08	-2.26567740e-12	3.11463200e+04	6.76970670e+01		4
cC8H9OOH		300	5000	1000	1
-3.15653180e+00	7.24884720e-02	-3.17816560e-05	6.06599390e-09	-4.24181820e-13	2
-7.57296090e+03	5.27220460e+01	-8.04702190e+00	1.11413420e-01	-8.48312340e-05	3
2.31814020e-08	1.33419830e-12	-9.09227730e+03	6.79594650e+01		4
cC8H9O		300	5000	1000	1
-2.68411520e+00	6.36830850e-02	-2.65542390e-05	4.89109640e-09	-3.3373550e-13	2
1.12093420e+04	4.51939580e+01	-1.05150400e+01	1.09469060e-01	-8.74734540e-05	3
2.80998760e-08	-6.73441120e-13	1.07195050e+04	7.63104710e+01		4
OOC6H4CH3		300	5000	1000	1
1.53776039e+01	3.21363915e-02	-1.26700376e-05	2.28233298e-09	-1.54312315e-13	2
1.08872191e+04	-6.10238903e+01	-7.49357917e+00	9.07281156e-02	-5.76486055e-05	3
4.69816415e-09	6.61632944e-12	1.74727480e+04	5.83347582e+01		4
C10H8	200	6000	1000	1	
1.86129884e+01	3.04494175e-02	-1.11224825e-05	1.81615474e-09	-1.09601281e-13	2
8.91578988e+03	-8.00230396e+01	-1.04919475e+00	4.62970781e-02	7.07591636e-05	3
-1.38408111e-07	6.20475407e-11	1.59848987e+04	3.02121626e+01		4
C10H7	200	6000	1000	1	
1.83535073e+01	2.77474314e-02	-1.00885968e-05	1.64229575e-09	-9.89002001e-14	2
3.89261241e+04	-7.48978150e+01	-1.89559772e+00	5.83077290e-02	2.79388931e-05	3
-9.14375172e-08	4.46422302e-11	4.55409775e+04	3.52453263e+01		4
C9H7	300	300	5000	1000	1
1.59706473e+01	2.86651352e-02	-1.12949950e-05	2.03414690e-09	-1.37519923e-13	2
2.48192174e+04	-6.29027317e+01	-8.19315997e+00	9.69513671e-02	-7.78644905e-05	3
2.41142048e-08	1.64713468e-13	3.14272288e+04	6.15513565e+01		4
C9H8	300	300	5000	1000	1
1.53776039e+01	3.21363915e-02	-1.26700376e-05	2.28233298e-09	-1.54312315e-13	2
1.08872191e+04	-6.10238903e+01	-7.49357917e+00	9.07281156e-02	-5.76486055e-05	3
4.69816415e-09	6.61632944e-12	1.74727480e+04	5.83347582e+01		4
C4H8O	300	300	5000	1000	1
7.85446310e+00	2.58878790e-02	-9.23567040e-06	1.52486370e-09	-9.62579420e-14	2
-2.98789180e+04	-1.37303660e+01	-1.91192260e+00	5.26981990e-02	-3.27858650e-05	3
6.75937000e-09	1.15836680e-12	-2.72271800e+04	3.66397250e+01		4
C4H9OH	300	300	5000	1000	1
9.43851090e+00	2.82906630e-02	-9.71713140e-06	1.56298700e-09	-9.69424940e-14	2
-3.87916880e+04	-2.18479610e+01	7.03916240e-04	5.14341180e-02	-2.50480060e-05	3
2.19331050e-10	2.86537350e-12	-3.60718670e+04	2.75753920e+01		4
C3H7OCH3	300	300	5000	1000	1
1.03387890e+01	2.86002620e-02	-1.01043960e-05	1.65798250e-09	-1.04268150e-13	2
-3.67455510e+04	-2.83253020e+01	-6.67206880e-01	6.01050290e-02	-4.18670420e-05	3
1.40121510e-08	-1.21785210e-12	-3.37702150e+04	2.82383250e+01		4
C3H7OOCH3	300	300	5000	1000	1
1.26036700e+01	2.66967900e-02	-8.81226610e-06	1.37798650e-09	-8.38085370e-14	2
-3.02403550e+04	-3.43181840e+01	3.35598020e+00	4.40817700e-02	-8.79315030e-06	3
-1.39292000e-08	7.07542570e-12	-2.72965760e+04	1.54806490e+01		4
C5H12	300	300	4000	1000	1
1.66779790e+01	2.11448300e-02	-3.53332100e-06	-5.74220200e-10	1.51594830e-13	2
-2.55367000e+04	-6.37294000e+01	1.87790700e+00	4.12164500e-02	1.25323370e-05	3
-3.70153600e-08	1.52556850e-11	-2.00381500e+04	1.87725600e+01		4
C6H14	300	300	4000	1000	1
2.28047100e+01	2.09798900e-02	-3.53067400e-06	-5.46624500e-10	1.47894990e-13	2
-3.07375600e+04	-9.58316200e+01	1.83617400e+00	5.09846100e-02	1.25958570e-05	3
-4.42836200e-08	1.87223700e-11	-2.29274900e+04	2.08814500e+01		4
C3H7OOH	300	300	5000	1000	1
1.13369260e+01	2.03940480e-02	-6.70932420e-06	1.04778610e-09	-6.37281910e-14	2
-3.05036720e+04	-2.97763900e+01	1.02776750e+00	4.92908770e-02	-3.27000230e-05	3
7.37824820e-09	1.00035330e-12	-2.77747950e+04	2.31591000e+01		4
C5H10	300	300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C6H12	300	300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C4H9CHO	300	300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C3H5OH	300	300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C2H5COOH	300	300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C3H5CHO	300	300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C4H7OH	300	300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C6H10	300	300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C7H12	300	300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C4H7OOH	300	300	5000	1000	1

5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C5H8O		300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C5H9OH		300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
C8H14		300	5000	1000	1
5.00264930e+00	1.76389930e-02	-6.22663080e-06	1.01514330e-09	-6.32359770e-14	2
-2.70561520e+02	-2.47234340e+00	5.55982830e-01	2.70915310e-02	-1.07521040e-05	3
-9.75392100e-10	1.43147210e-12	1.15701900e+03	2.13441730e+01		4
CH3CHCO		300	5000	1000	1
9.30019470e+00	1.98714620e-02	-6.57139750e-06	1.02588880e-09	-6.21603940e-14	2
-4.66497070e+03	-2.42603000e+01	-2.58697420e-01	4.14754970e-02	-2.13176860e-05	3
2.79188210e-09	8.57493110e-13	-1.61809580e+03	2.67207180e+01		4
cC3H6O		300	5000	1000	1
4.31482790e+00	1.38772060e-02	-5.17842320e-06	8.82296460e-10	-5.69212980e-14	2
-8.68522270e+03	-4.39434050e-01	-9.20335230e-01	2.64219620e-02	-1.34074330e-05	3
3.13993690e-10	1.42285680e-12	-7.13331400e+03	2.71130310e+01		4
cC4H8O		300	5000	1000	1
4.31482790e+00	1.38772060e-02	-5.17842320e-06	8.82296460e-10	-5.69212980e-14	2
-8.68522270e+03	-4.39434050e-01	-9.20335230e-01	2.64219620e-02	-1.34074330e-05	3
3.13993690e-10	1.42285680e-12	-7.13331400e+03	2.71130310e+01		4
cC5H10O		300	5000	1000	1
4.31482790e+00	1.38772060e-02	-5.17842320e-06	8.82296460e-10	-5.69212980e-14	2
-8.68522270e+03	-4.39434050e-01	-9.20335230e-01	2.64219620e-02	-1.34074330e-05	3
3.13993690e-10	1.42285680e-12	-7.13331400e+03	2.71130310e+01		4
cC6H12O		300	5000	1000	1
4.31482790e+00	1.38772060e-02	-5.17842320e-06	8.82296460e-10	-5.69212980e-14	2
-8.68522270e+03	-4.39434050e-01	-9.20335230e-01	2.64219620e-02	-1.34074330e-05	3
3.13993690e-10	1.42285680e-12	-7.13331400e+03	2.71130310e+01		4
C5H9O		300	5000	1000	1
9.17478660e+00	2.15854460e-02	-6.44121340e-06	9.37556810e-10	-5.42898040e-14	2
3.86668750e+03	-2.10232890e+01	2.92045330e-02	4.80170620e-02	-3.53442340e-05	3
1.53350650e-08	-2.80776990e-12	6.38212010e+03	2.60612530e+01		4
C5H9O3		300	5000	1000	1
9.17478660e+00	2.15854460e-02	-6.44121340e-06	9.37556810e-10	-5.42898040e-14	2
3.86668750e+03	-2.10232890e+01	2.92045330e-02	4.80170620e-02	-3.53442340e-05	3
1.53350650e-08	-2.80776990e-12	6.38212010e+03	2.60612530e+01		4
C4H7O		300	5000	1000	1
9.17478660e+00	2.15854460e-02	-6.44121340e-06	9.37556810e-10	-5.42898040e-14	2
3.86668750e+03	-2.10232890e+01	2.92045330e-02	4.80170620e-02	-3.53442340e-05	3
1.53350650e-08	-2.80776990e-12	6.38212010e+03	2.60612530e+01		4
C4H7O3		300	5000	1000	1
9.17478660e+00	2.15854460e-02	-6.44121340e-06	9.37556810e-10	-5.42898040e-14	2
3.86668750e+03	-2.10232890e+01	2.92045330e-02	4.80170620e-02	-3.53442340e-05	3
1.53350650e-08	-2.80776990e-12	6.38212010e+03	2.60612530e+01		4
C3H5O		300	5000	1000	1
9.17478660e+00	2.15854460e-02	-6.44121340e-06	9.37556810e-10	-5.42898040e-14	2
3.86668750e+03	-2.10232890e+01	2.92045330e-02	4.80170620e-02	-3.53442340e-05	3
1.53350650e-08	-2.80776990e-12	6.38212010e+03	2.60612530e+01		4
C3H5O3		300	5000	1000	1
9.17478660e+00	2.15854460e-02	-6.44121340e-06	9.37556810e-10	-5.42898040e-14	2
3.86668750e+03	-2.10232890e+01	2.92045330e-02	4.80170620e-02	-3.53442340e-05	3
1.53350650e-08	-2.80776990e-12	6.38212010e+03	2.60612530e+01		4

Annexe D

Publications, communications et formation

D.1 Publications à comité de lecture

- A chemical model for the atmosphere of hot Jupiters. Venot, O., Hébrard, E., Agúndez, M., Dobrijevic, M., Selsis, F., Hersant, F., Iro, N., Bounaceur, R., 2012. *Astronomy & Astrophysics* 546, A43.

- The impact of atmospheric circulation on the chemistry of the hot Jupiter HD 209458b. Agúndez, M., Venot, O., Iro, N., Selsis, F., Hersant, F., Hébrard, E., Dobrijevic, M., 2012. *Astronomy & Astrophysics*, 548, A73.

- The nitrogen chemistry in hot Jupiters atmosphere. Venot, O., Hébrard, E., Agúndez, M., Dobrijevic, M., Selsis, F., Hersant, F., Iro, N., Bounaceur, R., 2013a. *The early evolution of the atmospheres of terrestrial planets*, Ed. Springer, sous presse.

- High temperature measurements of VUV absorption cross sections of CO₂ and application to exoplanets. Venot, O., Fray, N., Bénilan, Y., Gazeau, M.-C., Hébrard, E., Larcher, G., Schwell, M., Dobrijevic, M., Selsis, F., 2013b. *Astronomy & Astrophysics*, soumis.

D.2 Conférences orales et posters

- Environnements Planétaires et Origines de la Vie 2012 : Des Planètes à la Vie, Paris, France, 29-30 Novembre 2012.

Présentation orale : UV absorption cross section at high temperature and application to exoplanets.

Venot, O., Bénilan, Y., Dobrijevic, M., Fray, N., Gazeau, M.-C., Hébrard, E., Selsis, F.

- European Planetary Science Congress 2012, Madrid, Espagne, 23-28 Septembre 2012.

Présentation orale : Photo-thermo-chemistry of hot atmospheres.

Venot, O., Hébrard, E., Agúndez, M., Dobrijevic, M., Selsis, F., Hersant, F., Bounaceur,

R., Bénilan, Y., Gazeau, M.-C., Fray, N., Iro, N., *EPSC Abstracts* Vol. 7, p. 223

- European Planetary Science Congress 2012, Madrid, Espagne, 23-28 Septembre 2012.
Présentation orale : Temperature effects on exoplanetary atmospheric (bio)markers.

Hébrard, E., Venot, O., Dobrijevic, M., Selsis, F., *EPSC Abstracts* Vol. 7, p. 688

- European Planetary Science Congress 2012, Madrid, Espagne, 23-28 Septembre 2012.
Présentation orale : Impact of circulation winds on the atmospheric chemistry of the hot Jupiter HD 209458b.

Agúndez, M., Venot, O., Iro, N., Selsis, F., Hersant, F., Hébrard, E., Dobrijevic, M., *EPSC Abstracts* Vol. 7, p. 885

- XXXIIème Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie, Bordeaux, France, 5-6 Juin 2012.

Présentation orale : La modélisation atmosphérique des Jupiters chauds et les mécanismes de combustion.

Venot, O., Hébrard, E., Agúndez, M., Selsis, F., Dobrijevic, M., Hersant, F., Iro, N., Bounaceur, R.

- European Planetary Science Congress - Division for Planetary Science Joint Meeting 2011, Nantes, France, 2-7 Octobre 2011.

Présentation orale : Photo-thermo-chemistry of hot Jupiters : application to HD 209458b.

Venot, O., Hébrard, E., Dobrijevic, M., Selsis, F., Hersant, F., Bounaceur, R., Bénilan, Y., Gazeau, M.-C., Fray, N., *EPSC-DPS Abstracts* Vol. 6, p. 439

- Origins 2011, Montpellier, France, 3- 8 Juillet 2011.

Présentation poster : Hot Jupiters photo-thermo-chemistry : from experimental measurements to numerical modelling.

Venot, O., Hébrard, E., Dobrijevic, M., Selsis, F., Hersant, F., Bounaceur, R., Bénilan, Y., Gazeau, M.-C., Fray, N.

- European Planetary Science Congress 2010, Rome, Italie, 20-24 Septembre 2010.

Présentation orale : A new chemical model of the atmosphere of HD 209458b.

Venot, O., Dobrijevic, M., Selsis, F., Hébrard, E., Bounaceur, R., *EPSC Abstracts* Vol.5, p. 265

- Faraday Discussion 147 : Chemistry of the Planets , Saint Jacut de la Mer, France, 14-16 Juin 2010.

Présentation poster : Thermo-photochemistry of exoplanet atmospheres.

Venot, O., Dobrijevic, M., Selsis, F., Hébrard, E., Bounaceur, R., Y. Bénilan, Y., Gazeau, M.-C., Champion, N.

- ERCA 2010, Grenoble, France, 11 Janvier-12 Février 2010.

Présentation orale et poster : Photochemistry of exoplanet atmospheres.

Venot, O., Dobrijevic, M., Selsis, F., Hébrard, E., Bounaceur, R.

D.3 Prix

Prix de la meilleur présentation orale de la Journée de l'Ecole Doctorale Sciences Physiques et de l'Ingénieur 2011 - **800 euros**

D.4 Formation

- European Reasearch Course on Atmospheres, Grenoble, France, 11 Janvier - 12 Février 2010

